

**PHOTOCATALYTIC COMPLEX, COATING SOLUTION FOR FORMING PHOTOCATAL  
LAYER AND PHOTOCATALYST SUPPORTING STRUCTURE**

**Patent number:** JP2001106974  
**Publication date:** 2001-04-17  
**Inventor:** ABE SHINJI; KIMURA NOBUO  
**Applicant:** NIPPON SODA CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** C09D183/04; B01J21/06; B01J31/06; B01J35/02;  
- **european:**  
**Application number:** JP19990285670 19991006  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP2001106974**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a photocatalytic complex usable for water cleaning, deodorization, stainproofing, disinfection, drainage treatment, control of growth of alga and various chemical reactions, having excellent alkali resistance, a coating solution for forming a photocatalytic layer and a photocatalyst supporting structure.

**SOLUTION:** This photocatalyst complex comprises a photocatalyst, a zirconium compound and an aluminum compound in which the zirconium compound is a gel of one kind or a mixture of two or more kinds selected from a group consisting of zirconium oxide, hydroxide oxide, hydroxide, oxynitrate, oxycarbonate, a 1-4C alkoxide; hydrolyzate of the alkoxide, the aluminum compound is one kind or a mixture of two or more kinds selected from a group consisting of aluminum oxide, hydroxide oxide, hydroxide, oxynitrate, oxycarbonate, a 1-4C alkoxide; hydrolyzate of the alkoxide. This coating solution for forming the photocatalytic layer comprises the photocatalyst, the zirconium compound and the aluminum compound. This photocatalyst supporting structure comprises the photocatalyst, the zirconium compound and the aluminum compound.

CT920 2001-04-17 1999 2148

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the photocatalyst complex containing a photocatalyst, a zirconium compound, and an aluminium compound. Said zirconium compound The oxide of a zirconium, an oxidation hydroxide, a hydroxide, an oxy-nitrate, an oxy-carbonate, It is the gel of one sort or two sorts or more of mixture chosen from the group which consists of a hydrolysis product of the alkoxide of carbon numbers 1-4, and this alkoxide. Said aluminium compound Photocatalyst complex characterized by being the gel of one sort or two sorts or more of mixture chosen from the group which consists of a hydrolysis product of the oxide of aluminum, an oxidation hydroxide, a hydroxide, an oxy-nitrate, an oxy-carbonate, the alkoxide of carbon numbers 1-4, and this alkoxide.

[Claim 2] The gel of said zirconium compound or an aluminium compound is photocatalyst complex according to claim 1 whose specific surface area after desiccation is the porosity gel more than 100m<sup>2</sup>/g at 150 degrees C.

[Claim 3] Photocatalyst complex according to claim 1 which converts said zirconium compound into an oxide to the whole photocatalyst complex, converts an aluminium compound into an oxide to the whole photocatalyst complex five to 50% of the weight, converts 20 - 90 % of the weight, and a photocatalyst into a metallic oxide to the whole photocatalyst, and it comes to contain five to 60% of the weight.

[Claim 4] Coating liquid for photocatalyst stratification which is coating liquid for photocatalyst stratification, and makes an aluminium compound solid content 0.5 to 5% of the weight by oxide conversion by making a zirconium compound into solid content to the whole coating liquid, and it comes to contain 0.5 to 6% of the weight by oxide conversion by making 2 - 9 % of the weight and a photocatalyst particle, and/or a sol into solid content.

[Claim 5] Said zirconium compound is coating liquid for photocatalyst stratification according to claim 4 which is one sort or two sorts or more of the mixture and/or the sols which are chosen from the group which consists of a hydrolysis product of the oxide of a zirconium, an oxidation hydroxide, a hydroxide, an oxy-nitrate, an oxy-carbonate, the alkoxide of carbon numbers 1-4, and this alkoxide.

[Claim 6] Said aluminium compound is coating liquid for photocatalyst stratification according to claim 4 which is one sort or two sorts or more of the mixture and/or the sols which are chosen from the group which consists of a hydrolysis product of the oxide of aluminum, an oxidation hydroxide, a hydroxide, an oxy-nitrate, an oxy-carbonate, the alkoxide of carbon numbers 1-4, and this alkoxide.

[Claim 7] Coating liquid for photocatalyst stratification according to claim 4 whose mean particle diameter of said aluminium compound and/or its sol is 2nm - 50nm.

[Claim 8] Coating liquid for photocatalyst stratification according to claim 4 whose mean

particle diameter of said aluminium compound and/or its sol is 2nm - 50nm.

[Claim 9] It is the photocatalyst \*\*\*\* structure which forms a glue line in a carrier surface and comes to form a photocatalyst layer in this glue line front face further. Said photocatalyst layer The oxide of a photocatalyst particle and/or a sol, and a zirconium, an oxidation hydroxide, The gel of one sort or two sorts or more of mixture chosen from the group which consists of a hydrolysis product of a hydroxide, an oxy-nitrate, the alkoxide of carbon numbers 1-4, and this alkoxide, The photocatalyst support structure which consists of gel of one sort or two sorts or more of mixture chosen from the group which becomes a list from the hydrolysis product of the oxide of aluminum, an oxidation hydroxide, a hydroxide, an oxy-nitrate, the alkoxide of carbon numbers 1-4, and this alkoxide.

[Claim 10] The gel of said zirconium or aluminum is the photocatalyst support structure according to claim 9 whose specific surface area after desiccation is the gel of the porosity more than 100m<sup>2</sup>/g at 150 degrees C.

[Claim 11] Said photocatalyst layer is the photocatalyst support structure according to claim 9 which converts a zirconium compound into an oxide, converts an aluminium compound into an oxide five to 50% of the weight, converts 20 - 90 % of the weight, and a photocatalyst into an oxide, and it comes to contain five to 60% of the weight.

[Claim 12] Said glue line is the resin which a silicone content converts into an oxide, converts 2 - 10% of the weight of silicon modified resin, and colloidal silica into an oxide, and contains five to 10% of the weight, or a general formula (I).

[Formula 1]

R1 among [type the alkyl group of carbon numbers (the amino group, the carboxyl group, or the chlorine atom may permute) 1-8 and R2 the alkyl group of the carbon numbers 1-8 which may be permuted by the alkoxy group is expressed, n1, n2, and n3 express 0, 1, or 2, and n4 expresses the integer of 2 to 4, and it is  $n1+n2+n3+n4=4$ . ] The photocatalyst support structure according to claim 9 which consists of resin which comes out, converts the polysiloxane which is the polycondensation resultant of a compound expressed into an oxide, and contains it three to 10% of the weight.

[Claim 13] The resin containing said polysiloxane is the photocatalyst support structure according to claim 12 which is silicon modified resin.

[Claim 14] The resin containing said colloidal silica is the photocatalyst support structure according to claim 12 which is silicon modified resin.

[Claim 15] Said glue line is colloidal silica and a general formula (I).

[Formula 2]

R1 expresses the alkyl group of carbon numbers (the amino group, the carboxyl group, or the chlorine atom may permute) 1-8 among [type. R2 the alkyl group of the carbon numbers 1-8 which may be permuted by the alkoxy group is expressed, n1, n2, and n3 express 0, 1, or 2, and n4 expresses the integer of 2 to 4, and it is  $n1+n2+n3+n4=4$ . ] The photocatalyst support structure according to claim 9 which consists of silicon modified resin which comes out and contains the polysiloxane which is the polycondensation resultant of a compound expressed.

[Claim 16] Said silicon modified resin is the photocatalyst support structure according to claim 12 which are acrylic silicon resin, epoxy silicon resin, polyester silicon resin, or those mixed resin.

[Claim 17] Said polysiloxane is the photocatalyst support structure according to claim 12 which is the hydrolyzate or this hydrolyzate product of a silicon alkoxide which has the alkoxy group of carbon numbers 1-5.

[Claim 18] The mean particle diameter of the colloidal silica contained in said glue line is the photocatalyst support structure according to claim 12 which is 2nm - 50nm.

[Claim 19] The photocatalyst support structure according to claim 12 whose total light transmission with a wavelength of 550nm which doubled said glue line and the photocatalyst layer is 80% or more.

[Claim 20] The photocatalyst support structure according to claim 12 whose adhesions by the squares tape method specified to JISK5400 after irradiating the light of the black light of ultraviolet-rays on-the-strength 3 mW/cm<sup>2</sup> under the temperature of 40 degrees C and 90% of relative humidity for 500 hours are six or more evaluation mark.

[Claim 21] Ultraviolet-rays on-the-strength 3 mW/cm<sup>2</sup> The photocatalyst support structure according to claim 12 whose total light transmission with a wavelength of 550nm which doubled the glue line and the photocatalyst layer after irradiating the light of the black light under the temperature of 40 degrees C and 90% of relative humidity for 500 hours is 80% or more.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the structure which supported the photocatalyst used for water purification, deodorization, antifouling, sterilization, waste water treatment, growth control of an alga, various chemical reactions, etc. especially the photocatalyst complex which has endurance sufficient also in the bottom of the outdoor environment excellent in alkali resistance, the coating liquid for photocatalyst stratification, and the photocatalyst support

structure.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the former, disassembly of antibacterial, fungus resistance, or harmful matter is meant according to an operation of a photocatalyst, and the photocatalyst support structure which makes it come to support a photocatalyst on support is known. This photocatalyst support structure is manufactured by forming a photocatalyst layer by making a carrier surface usually apply and harden the coating liquid for photocatalyst stratification containing a photocatalyst component.

[0003] Although the coating liquid for photocatalyst stratification contains the photocatalyst component and binder resin which consist of metallic oxides, such as a titanium dioxide, as an indispensable component, according to the purpose and an application, various things may be added besides it.

[0004] For example, in order to raise the adhesion between layers of a photocatalyst layer, the constituent which made the organometallic compound which can be hydrolyzed besides titanium oxide and an aqueous solvent add is indicated by JP,9-40872,A. And metal alkoxides, such as a lithium, magnesium, and aluminum, are used as an organometallic compound which can be hydrolyzed.

[0005] Moreover, in order to prevent that composite carries out photooxidation degradation and to make super-hydrophilization of a front face possible, the composite which has the photocatalyst layer which added the matter which checks a photooxidation reduction reaction in addition to an optical semi-conductor is indicated by JP,9-226040,A. And one or more sorts of matter chosen from the group which consists of alkali metal, an alkaline earth metal, an alumina, a zirconia, a silica, antimony oxide, non-fixed form titanium oxide, aluminum, and manganese as matter which checks this photooxidation reduction reaction is used.

[0006] The anti-fogging membrane formation base material which prepared the coat which consists of at least one sort of metallic oxides chosen from the group which consists of a metallic oxide containing a titania and a  $P_2O_5$ ,  $B_2O_3$ , boehmite, gamma-aluminum  $2O_3$ , and  $Si_2$ -aluminum $2O_3$  system oxide on the base material front face is indicated by JP,9-241037,A. It is characterized by fog resistance maintaining this base material for a long time.

[0007] The member which formed the layer containing at least one sort in alkali metal, an alkaline earth metal, zinc, aluminum, platinum, palladium, a ruthenium, an alumina, a zirconia, Seria, and yttria in the base material front face in addition to the optical semi-conductor is indicated by JP,9-227156,A. This member is characterized by hydrophilic-property[ super-]-izing a front face also according to the light sources often used every day, such as sunlight and indoor illumination light.

[0008] The photocatalyst coating agent which it comes to contain 0.1 to 30% of the weight is

indicated by making the powder and/or sol of a photocatalyst into solid content 0.1 to 3% of the weight by JP,9-310039,A at the list, using the sol of a metaled oxide and/or a hydroxide as solid content for a silicon compound 0.001 to 5% of the weight. When a photocatalyst layer is formed, support does not deteriorate according to a photocatalyst operation, or a photocatalyst is not desorbed from this coating agent.

[0009] After applying to a base material the titania sol which added both the zirconium dioxide, and zirconium both [ either or ] so that Zr/Ti (mole ratio) may become less than 0.3, the manufacture approach of the fixed photocatalyst which carries out baking processing at 300-1000 degrees C is indicated by JP,10-180118,A. According to this manufacture approach, using a comparatively cheap raw material, a special facility and actuation are not needed but a fixed photocatalyst can be manufactured to low cost by short firing time.

[0010] In order to raise photocatalyst activity, in addition to the polyvinyl pyrrolidone and the titanium compound, the sol for titanium oxide photocatalysts containing at least one sort in a zirconium compound, a zinc compound, a silicon compound, a hafnium compound, an aluminium compound, and a boron compound is indicated by JP,10-337478,A.

[0011] In JP,10-216528,A, a photocatalyst particle is pasted up on a base with a binder, and the photocatalyst support structure using a silica and/or a zirconia as a binder is indicated in the photocatalyst object which comes to form the catalyst film on said base. This invention is characterized by the ability to form the coat of high photocatalyst activity and a water resisting property at low temperature 350 degrees C or less by using a silica and/or a zirconia as a binder.

[0012] The hydrophilic coat formation base material which applies to the particle of a silica and/or an alumina and a list the solution which contains the sol and/or particle which form a titania and an amorphous metallic oxide at a predetermined rate, and is calcinated at the temperature of 400-850 degrees C at a substrate top and which was excellent in the hydrophilic property and was excellent in endurance, and its manufacture approach are indicated by JP,11-146277,A.

[0013] Titanium oxide and the titanac-acid zirconium of a crystalline substance are made into a subject, and the manufacture approach of a titanium oxide system catalyst that atomic % ratio (Zr/Ti) of a zirconium and titanium calcinates the resultant of 0.001 or more titanium oxide system catalysts [ 0.5 or less ] and a titanium compound, and a zirconium compound under an atmospheric-air ambient atmosphere is indicated by JP,11-179211,A. And photocatalyst activity is made to improve by considering a titanium oxide system catalyst as this configuration.

[0014] It dissolves or distributes to the solvent with which a compound titanium oxide particle and a binder become JP,11-188270,A from water and/or an organic solvent. One sort or two sorts or more of elements which are becoming coating liquid for tapetum lucidum formation, and are chosen from the group which the [A] aforementioned compound titanium oxide particle

becomes from Cu, Ag, Zn, Cd, V, Bi, Cr, Mo, Mn, and Fe, It is the compound titanium oxide particle which consists of Ti. The [B] aforementioned binder One sort or two sorts or more of elements chosen from a titanium peroxide or the group which consists of Cu, Ag, Zn, Cd, aluminum, Zr, Si, Sn, V, Nb, Sb, Bi, Cr, Mo, W, and Fe, The coating liquid for tapetum lucidum formation which consists of a compound titanium peroxide which consists of Ti, and an organic high molecular compound is indicated. According to this coating liquid, the coat which adhesion with a base material is strong, and has higher photocatalyst activity, and was excellent in transparency can be formed by low temperature treatment.

[0015] Furthermore, the coating liquid for fog resistance coat formation which contains a titania sol for an anatase mold titania particle one to 75% of the weight, and contains 10 - 40 % of the weight for 15 - 85 % of the weight and a silica sol, and/or alumina sol is indicated by JP,11-199860,A to the total amount of oxide.

[0016] As mentioned above, the attempt which adds various metallic compounds in the coat (layer) containing a photocatalyst in addition to a photocatalyst in order to raise improvement in the photocatalyst activity of a photocatalyst layer or a hydrophilic property, simplification of the method of forming a photocatalyst layer, the adhesion between layers, and the improvement in film reinforcement or transparency until now has been performed.

[0017]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] For example, when using outdoors the member (henceforth the "photocatalyst support structure") which comes to form the coat or layer (henceforth a "photocatalyst layer") containing a photocatalyst in a support (base material or substrate) front face, it may be exposed to the solution containing the component eluted from mortar or concrete by rain etc. And those solutions often turn into a strong-base solution from a sodium-carbonate water solution 5% of the weight. When a photocatalyst membrane layer was a thing inferior to alkali resistance at this time, it exfoliated from support partially or extensively, and there was a case where sufficient photocatalyst activity was not demonstrated.

[0018] Moreover, when a photocatalyst layer is exposed to a strong base, it is known that the transparency will deteriorate. Therefore, when forming a photocatalyst membrane layer on transparent support, such as glass and transparence plastics, especially also in order to harness the color and pattern of a substrate, it is required that the photocatalyst layer excellent in alkali resistance should be formed.

[0019] It is JIS when using it under the environment of heat and high humidity furthermore. Also after being immersed to a 5-% of the weight sodium-carbonate water solution which is specified to K5400, it is required to be the photocatalyst support structure in which a photocatalyst layer does not exfoliate.

[0020] However, at the support by the conventional technique, as long as it was able to be



burned at the elevated temperature 300 degrees C or more and there was nothing, there was no report that the photocatalyst support of high catalytic activity which satisfies such severe conditions was obtained. Moreover, there is also no report that the 5-% of the weight sodium-hydroxide water solution which is a strong base can be borne rather than a sodium-carbonate water solution 5% of the weight.

[0021] As a technical problem which the photocatalyst support in the case of being used in an outdoor environment must solve 1) Also after making a sodium-hydroxide water solution contact 5% of the weight for 24 hours, is good, and change of the transparency of a photocatalyst paint film is not large, [ of the adhesive property of a photocatalyst and support ] 2) Three points of degradation of the support by the photocatalyst supported by the UV irradiation of not falling greatly and the 3 outdoors and adhesives maintaining bond strength over a flaw and a long period of time, and maintaining endurance are mentioned by supporting photocatalyst activity on support.

[0022] This invention is made in view of this actual condition, and the place made into the purpose has alkali resistance in offering the structure which supported the good photocatalyst usable to water purification, deodorization, antifouling, sterilization, waste water treatment, growth control of an alga, and various kinds of chemical reactions.

[0023]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly that an above-mentioned technical problem should be solved, this invention persons find out the photocatalyst complex and the photocatalyst support structure which have the configuration mentioned later, and came to complete this invention. This invention is photocatalyst complex which contains [ 1st ] a photocatalyst, a zirconium compound, and an aluminium compound. Namely, said zirconium compound The oxide of a zirconium, an oxidation hydroxide, a hydroxide, an oxy-nitrate, an oxy-carbonate, It is the gel of one sort or two sorts or more of mixture chosen from the group which consists of a hydrolysis product of the alkoxide of carbon numbers 1-4, or this alkoxide. Said aluminium compound The photocatalyst complex characterized by being the gel of one sort or two sorts or more of mixture chosen from the group which consists of a hydrolysis product of the oxide of aluminum, an oxidation hydroxide, a hydroxide, an oxy-nitrate, an oxy-carbonate, the alkoxide of carbon numbers 1-4, and this alkoxide is offered.

[0024] As for the gel of said zirconium compound or an aluminium compound, in the 1st invention, it is desirable that the specific surface area after desiccation is the porosity gel more than 100m<sup>2</sup>/g at 150 degrees C.

[0025] Moreover, it is desirable to convert said zirconium compound into an oxide to the whole photocatalyst complex, to convert an aluminium compound into an oxide to the whole

photocatalyst complex five to 50% of the weight, to convert 20 - 90 % of the weight and a photocatalyst into a metallic oxide, and to come to contain them five to 60% of the weight to the whole photocatalyst.

[0026] This invention is coating liquid for photocatalyst stratification, to the whole coating liquid, makes an aluminium compound solid content 0.5 to 5% of the weight by oxide conversion, and provides the 2nd with the coating liquid for photocatalyst stratification which it comes to contain 0.5 to 6% of the weight by oxide conversion by making 2 - 9 % of the weight and a photocatalyst particle, and/or a sol into solid content by making a zirconium compound into solid content. [0027] As for said zirconium compound, in said 2nd invention, it is desirable that they are one sort or two sorts or more of the mixture and/or the sols which are chosen from the group which consists of a hydrolysis product of the oxide of a zirconium, an oxidation hydroxide, a hydroxide, an oxy-nitrate, an oxy-carbonate, the alkoxide of carbon numbers 1-4, or this alkoxide.

[0028] Moreover, as for said aluminium compound, it is desirable that they are one sort or two sorts or more of the mixture and/or the sols which are chosen from the group which consists of a hydrolysis product of the oxide of aluminum, an oxidation hydroxide, a hydroxide, an oxy-nitrate, an oxy-carbonate, the alkoxide of carbon numbers 1-4, and this alkoxide.

[0029] The mean particle diameter of said aluminium compound and/or its sol is 2nm - 50nm preferably, and is 2nm - 20nm more preferably.

[0030] It is the photocatalyst \*\*\*\* structure which this invention forms [ 3rd ] a glue line in a carrier surface, and furthermore comes to form a photocatalyst layer in this glue line front face further. Said photocatalyst layer The oxide of a photocatalyst particle and/or a sol, and a zirconium, an oxidation hydroxide, The gel of one sort or two sorts or more of mixture chosen from the group which consists of a hydrolysis product of a hydroxide, an oxy-nitrate, the alkoxide of carbon numbers 1-4, and this alkoxide, The photocatalyst support structure which consists of gel of one sort or two sorts or more of mixture chosen from the group which becomes a list from the hydrolysis product of the oxide of aluminum NIMUUMU, an oxidation hydroxide, a hydroxide, an oxy-nitrate, the alkoxide of carbon numbers 1-4, and this alkoxide is offered.

[0031] As for the gel of said zirconium or aluminum, in said 3rd invention, it is desirable that the specific surface area after desiccation is the gel of the porosity more than 100m<sup>2</sup>/g at 150 degrees C.

[0032] Moreover, as for said photocatalyst layer, it is desirable to convert a zirconium compound into an oxide, to convert an aluminium compound into an oxide five to 50% of the weight, to convert 20 - 90 % of the weight and a photocatalyst into an oxide, and to come to contain five to 60% of the weight.

[0033] Said glue line is the resin which a silicone content converts into an oxide, converts 2 - 10% of the weight of silicon modified resin, and colloidal silica into an oxide, and contains five to 10% of the weight, or a general formula (I).

[0034]

[Formula 3]

[0035] R1 among [type the alkyl group of carbon numbers (the amino group, the carboxyl group, or the chlorine atom may permute) 1-8 and R2 the alkyl group of the carbon numbers 1-8 which may be permuted by the alkoxy group is expressed,  $n_1$ ,  $n_2$ , and  $n_3$  express 0, 1, or 2, respectively, and  $n_4$  expresses the integer of 2-4, and it is  $n_1+n_2+n_3+n_4=4$ . ] It is desirable to consist of resin which comes out, converts the polysiloxane which is the polycondensation resultant of a compound expressed into an oxide, and contains it three to 10% of the weight.

[0036] In this case, the resin containing said polysiloxane is silicon modified resin, and, as for the resin containing said colloidal silica, it is desirable respectively that it is silicon modified resin.

[0037] Said glue line is colloidal silica and a general formula (I) more preferably.

[0038]

[Formula 4]

[0039] R1 expresses the alkyl group of carbon numbers (the amino group, the carboxyl group, or the chlorine atom may permute) 1-8 among [type. R2 the alkyl group of the carbon numbers 1-8 which may be permuted by the alkoxy group is expressed,  $n_1$ ,  $n_2$ , and  $n_3$  express 0, 1, or 2, and  $n_4$  expresses the integer of 2-4, and it is  $n_1+n_2+n_3+n_4=4$ . ] It consists of silicon modified resin which comes out and contains the polysiloxane which is the polycondensation resultant of a compound expressed.

[0040] As for said silicon modified resin, it is more desirable that they are acrylic silicon resin, epoxy silicon resin, polyester silicon resin, or those mixed resin, and, as for said polysiloxane, it is more desirable that it is the hydrolyzate or this hydrolyzate product of a silicon alkoxide which has the alkoxy group of carbon numbers 1-5.

[0041] Moreover, as for the particle diameter of the colloidal silica contained in said glue line, it is still more desirable that it is 2nm - 50nm or less.

[0042] It is desirable that total light transmission with a wavelength of 550nm which doubled said glue line and the photocatalyst layer is 80% or more, and after the photocatalyst support structure of said 3rd invention irradiates the light of the black light of ultraviolet-rays

on-the-strength 3 mW/cm<sup>2</sup> under the temperature of 40 degrees C, and 90% of relative humidity for 500 hours, it is more desirable that the adhesions by the squares tape method specified to JISK5400 are six or more evaluation mark.

[0043] The photocatalyst support structure of said 3rd invention is ultraviolet-rays on-the-strength 3 mW/cm<sup>2</sup>. After irradiating the light of the black light under the temperature of 40 degrees C, and 90% of relative humidity for 500 hours, it is still more desirable that total light transmission with a wavelength of 550nm which doubled the glue line and the photocatalyst layer is 80% or more.

[0044] The photocatalyst support structure of this invention which has the above configurations shows the endurance which was excellent also after making 5% of the weight of a sodium-hydroxide water solution contact for 24 hours, and is ultraviolet-rays on-the-strength 3 mW/cm<sup>2</sup>. It is JIS also after irradiating the light of the black light under the temperature of 40 degrees C, and 90% of relative humidity for 500 hours. K The adhesion by the squares tape method of 5400 shows high endurance which maintains six or more evaluation mark.

[0045] Moreover, the photocatalyst structure of this invention is JIS. In the accelerated weathering test by the sunshine carbon arc weather meter specified to K5400, also after 500-hour progress, there are not a surface crack, bulging, a cracking crack, exfoliation, chalking, etc., what shows high weatherability to which adhesion maintains six or more evaluation mark by the squares tape method is obtained, and the property excellent also in the bottom of the above severe environments is demonstrated.

[0046]

[Embodiment of the Invention] The photocatalyst complex of this invention comes to contain a photocatalyst component, a zirconium compound, and an aluminium compound fundamentally.

[0047] All can be used if a photocatalyst fixes the shape of the shape of powder and a sol, and a solution etc. with a glue line when it hardens, desiccation and, and photocatalyst activity is shown. Since the transparency of a photocatalyst layer improves and 50nm or less of straight-line transmission becomes high by the shape of a sol when mean particle diameter uses a thing 20nm or less especially preferably, it is desirable when applying to the glass substrate and plastics Plastic solid of which transparency is required.

[0048] Moreover, although the color and the pattern were printed by the support of a substrate, if such a transparent photocatalyst layer is applied to a case, the color or shank of a substrate will not be harmed. In 50nm or more, straight-line permeability decreases and the rate of haze becomes high. Here, the rate of haze is a value calculated with relational expression called rate of haze = (total light transmittance-straight-line permeability) / total light transmittance. For example, the total light transmittance of the windowpane of a toilet is high so that it may be bright in the inside of a toilet, and since the interior must not be seen clearly, the rate of haze

needs to be low.

[0049] As said photocatalyst, for example  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , and  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{InP}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , and  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{SiC}$  and  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{InPb}$ ,  $\text{RuO}_2$ , and  $\text{CeO}_2$  etc. -- and what added a metal or metallic oxides, such as  $\text{Pt}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{RuO}_2$ , and  $\text{Nb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Sn}$ , nickel,  $\text{Fe}$ , can be used for these photocatalysts. When endurance, cost, and photocatalyst activity are taken into consideration, especially the thing that uses titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) as a principal component is [ among these ] desirable.

[0050] The content of the photocatalyst in said photocatalyst complex is converted into an oxide, and 5 % of the weight - its 60 % of the weight is desirable. If it becomes less than 5% of the weight, photocatalyst activity will fall remarkably. On the other hand, although photocatalyst activity becomes high in exceeding 60 % of the weight, an adhesive property with a glue line becomes scarce.

[0051] A zirconium compound is added in order to raise the alkali resistance of photocatalyst complex. The gel of one sort or two sorts or more of mixture chosen from the group which consists of a hydrolysis product of the oxide of a zirconium, an oxidation hydroxide, a hydroxide, a nitrate, an oxy-nitrate, a carbonate, an oxy-carbonate, an oxalate, an oxy-oxalate, acetate, oxy-acetate, the alkoxide of carbon numbers 1-6, and this alkoxide as this zirconium compound is desirable.

[0052] As a desirable example of the compound of a zirconium A zirconium dioxide, an oxy-zirconium nitrate, zirconium oxychloride, Zirconium hydroxide, oxy-zirconium hydroxide, a hydration zirconium nitrate, Hydration zirconium oxychloride, an oxalic acid zirconium, an acetic-acid zirconium, Zirconium tetra-isopropoxide, zirconium tetra-butoxide, a zirconium -- a jib -- TOKISHIDO acetylacetonato and a zirconium -- a jib -- TOKISHIDO lactate, the hydrolysis product of zirconium butoxide, and the hydrolysis product of zirconium isopropoxide can be mentioned.

[0053] The compound of aluminum raises the alkali resistance of photocatalyst complex further, and it is added in order to lower the rate of haze. The gel of one sort or two sorts or more of mixture chosen from the group which consists of a hydrolysis product of the oxide of aluminum, an oxidation hydroxide, a hydroxide, a nitrate, an oxy-nitrate, a carbonate, an oxy-carbonate, an oxalate, an oxy-oxalate, acetate, oxy-acetate, the alkoxide of carbon numbers 1-6, and this alkoxide as an aluminium compound is desirable.

[0054] As a desirable example of the compound of aluminum, an aluminum oxide, An oxidation aluminum hydroxide, an aluminum hydroxide, a hydration aluminum oxide, Boehmite, an aluminium nitrate, an oxy-aluminium nitrate, aluminum carbonate, Oxy-aluminum carbonate, oxalic acid aluminum, oxy-oxalic acid aluminum, Aluminium acetate, oxy-aluminium acetate, aluminum TORISO propoxide, Aluminum tributoxide, aluminum butoxide acetylacetonato,

aluminum butoxide lactate, the hydrolysis product of aluminum butoxide, the hydrolysis product of aluminum isopropoxide, etc. can be mentioned.

[0055] As for the zirconium compound and aluminium compound which are used with a photocatalyst, it is desirable that mean particle diameter uses preferably 2nm - 50nm of 2nm - 20nm sols. Since the transparency of a photocatalyst layer improves and straight-line transmission becomes high in [ this ] being and using the thing of particle diameter [ like ], it is desirable when applying to the glass substrate and plastics Plastic solid of which especially transparency is required. Moreover, although the color and the pattern were printed by the support of a substrate, if such a transparent photocatalyst layer is applied to a case, the color or shank of a substrate will not be harmed. Moreover, when mean particle diameter uses a thing 50nm or more, straight-line permeability decreases and the rate of haze becomes high.

[0056] As for the gel of the oxide of the zirconium in said photocatalyst complex, and aluminum, an oxidation hydroxide, and a hydroxide, it is desirable that the specific surface area after desiccation uses the porosity gel more than 100m<sup>2</sup>/g at 150 degrees C. Porosity gel has adsorbent and has the effectiveness which raises photocatalyst activity.

[0057] The content of the zirconium compound in said photocatalyst complex is converted into an oxide to the whole photocatalyst complex, and it is desirable that it is 5 - 50 % of the weight. At less than 5 % of the weight, it becomes lacking in the alkali resistance of a photocatalyst layer. On the other hand, if 50 % of the weight is exceeded, transparency will worsen.

[0058] The content of the aluminium compound of said photocatalyst complex is converted into an oxide to the whole photocatalyst complex, and it is desirable that it is 20 - 90 % of the weight. At less than 20 % of the weight, it becomes deficient in the effectiveness which raises the effectiveness and the alkali resistance which control the rise of the rate of haze of a photocatalyst layer. On the other hand, if an addition exceeds 90 % of the weight, photocatalyst activity will fall.

[0059] The content of the zirconium compound in said photocatalyst complex and an aluminium compound is converted into these acid compounds in total, and its 40 - 95 % of the weight is desirable. At less than 40 % of the weight, when it becomes inadequate pasting up with a glue line and 95 % of the weight is exceeded, in order that the amount of the photocatalyst which can be added may decrease, the fall of photocatalyst activity is remarkable.

[0060] Moreover, it is the purpose which raises paint film reinforcement, and these multicomponent sols can also be made to contain the oxides or these hydroxides of tin, niobium, and a tantalum further. In that case, if the content of the sol of the oxide of the aluminum in a photocatalyst layer, an oxidation hydroxide, or a hydroxide is within the limits of the content added for said alkali-proof improvement, the extremely excellent alkali resistance shall be shown. [0061] Invention of the 2nd of this application is coating liquid for photocatalyst

stratification, and is coating liquid for photocatalyst stratification which makes an aluminium compound solid content 0.5 to 5% of the weight by oxide conversion, and it comes to contain 0.5 to 6% of the weight by oxide conversion to the whole coating liquid by making 2 - 9 % of the weight and a photocatalyst particle, and/or a sol into solid content by making a zirconium compound into solid content.

[0062] What was listed as a desirable thing of the zirconium compound contained in said photocatalyst complex, an aluminium compound, and a photocatalyst as an example of the zirconium compound contained in said coating liquid for photocatalyst stratification, an aluminium compound, and a photocatalyst, and the same thing can be used.

[0063] As for said zirconium compound, an aluminium compound, and a photocatalyst, using in the form of a sol is desirable. When using a sol, the deflocculant of an acid or alkali can also be added into photocatalyst coating liquid for stabilization. Moreover, in sol suspension, 5 or less % of the weight of a surfactant etc. can also be added to a photocatalyst in order to improve an adhesive property and operability.

[0064] As the preparation approach of the coating liquid for photocatalyst stratification, the oxide of the (a) zirconium and aluminum, How to mix the sol solution and photocatalyst of an oxidation hydroxide or a hydroxide, How to mix a photocatalyst in the state of the precursor solution of the sol of the oxide of a zirconium and aluminum, an oxidation hydroxide, or a hydroxide, (b) Any approach is employable if it is approaches mixed by homogeneity in a photocatalyst layer, such as the approach of mixing with the sol for making the sol solution and photocatalyst of the oxide of a zirconium and aluminum, an oxidation hydroxide, or a hydroxide form, or a solution. Moreover, a photocatalyst particle or a sol is distributed, and it can understand hydrolysis and a neutralized part and can also be made to solate at the time of a coat in the precursor solution of the sol of the oxide of the (c) zirconium and aluminum, an oxidation hydroxide, or a hydroxide.

[0065] As a solvent used, for example Water, a methanol, ethanol, propyl alcohol, Alcohols, such as isopropyl alcohol, a butanol, and t-butanol, An acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, an acetylacetone, Ketones, such as a cyclohexanone, diethylether, methyl Cellosolve, Aromatic hydrocarbon, such as ether, such as a tetrahydrofuran, benzene, toluene, and a xylene, Saturated hydrocarbon, such as ester, such as halogenated hydrocarbon, such as dichloromethane and chloroform, SAKUSAN ethyl, propyl acetate, and butyl acetate, a pentane, a hexane, and a cyclohexane, etc. can be mentioned. Moreover, these two or more sorts can also be mixed and used. Especially a water-alcoholic system solvent is [ among these ] desirable.

[0066] The structure which supported the photocatalyst concerning this invention has the structure which prepared the glue line between a photocatalyst layer and support. The glue line prepared between a photocatalyst layer and support has the operation from which the support of

a substrate is protected from degradation by photocatalyst operation, and the operation which pastes up a photocatalyst layer on support firmly, and has the description that the glue line itself cannot receive degradation by photocatalyst operation easily.

[0067] Through an adhesives layer, said support will not be limited, especially if support of a photocatalyst is possible. For example, even if it is the metal which is easy to carry out oxidation corrosion with the ceramics, a minerals ingredient, the organic macromolecule object and heat with which the support quality of the material cannot apply heat, water, etc., the structure which prepared this glue line and a photocatalyst layer can be obtained. moreover -- as a support configuration -- the shape of the shape of a film, and a sheet, tabular, tubular, fibrous, and reticulated \*\* -- the thing of any complicated configurations is usable. Since it can support firmly if it is a thing 10 micrometers or more as magnitude of support, it is desirable. Furthermore, in order to improve adhesion of support and a glue line, the support which performed easily-adhesive processing of electrodischarge treatment, priming, etc. for the front face can be used.

[0068] As the quality of the material of a glue line, it converts into an oxide, and (1) silicone content can convert 10 etc.% of the weight etc. of silicon (acrylic silicon resin, epoxy silicon resin, polyester silicon resin) modified resin, and 2 - (2) polysiloxane into an oxide, and can use the resin which converted into the oxide the resin contained 10% of the weight or 3 - (3) colloidal silica, and contained it five to 10% of the weight. These resin is suitable to paste up a photocatalyst firmly and protect support from a photocatalyst.

[0069] A silicone content converts into an oxide, less than 2% of the weight of silicon modified resin and polysiloxane contents, such as acrylic silicon resin, convert into an oxide, less than 3% of the weight of resin and a colloidal silica content convert into an oxide, and adhesion with a photocatalyst layer worsens by less than 5% of the weight of resin. Moreover, a glue line deteriorates with a photocatalyst and a photocatalyst layer becomes easy to exfoliate. By the resin with which silicon modified resin and polysiloxane contents, such as acrylic-silicon resin with which a silicone content converts into an oxide and exceeds 10 % of the weight, convert into an oxide, and exceed 10 % of the weight, and the resin by which a colloidal silica content converts into an oxide, and exceeds 10 % of the weight, it is inferior to the endurance over a strong base like a sodium-hydroxide water solution 5% of the weight.

[0070] Moreover, as resin which introduces silicon, acrylic resin, an epoxy resin, polyester resin, alkyd resin, urethane resin, etc. can be illustrated. Acrylic resin, an epoxy resin, and polyester resin are [ among these ] desirable especially in respect of membrane formation nature, toughness, and adhesion with support. Either can be used for it, even if these resin is solutions-like and it is an emulsion type. Moreover, additives, such as a cross linking agent, may be contained.



[0071] When the polysiloxane contained in the resin of said glue line is the hydrolyzate or this hydrolyzate product of a silicon alkoxide which has the alkoxy group of carbon numbers 1-5, the support structure an adhesive property and whose endurance improved more can be obtained. Since the hydrolysis rate is very slow when the carbon number of the alkoxy group of a silicon alkoxide exceeds 6, it becomes difficult to make it harden in resin, and an adhesive property and endurance worsen. Moreover, although the polysiloxane which hydrolyzed the silicon alkoxide which contained chlorine partially can also be used, in using the polysiloxane which contained chlorine so much, support is corroded by the chlorine ion of an impurity or there is a possibility that an adhesive property may fall.

[0072] As this polysiloxane, the compound expressed with a formula [I] can use it preferably, for example.

[0073]

[Formula 5]

[0074] Here, it is R1. The alkyl group of the carbon numbers (the amino group, the carboxyl group, or the chlorine atom may permute) 1-8, such as methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, s-butyl, t-butyl, hexyl, octyl, aminomethyl, aminoethyl, carboxymethyl, carboxy ethyl, chloro methyl, chloro ethyl, and a chloropropyl radical, is expressed.

[0075] R2 The alkyl group of the carbon numbers 1-8 permuted by alkoxy groups, such as the alkyl group of the carbon numbers 1-8, such as methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, s-butyl, t-butyl, and a hexyl group, or methoxymethyl, ethoxy methyl, propoxy methyl, isopropoxy methyl, butoxy methyl, methoxy ethyl, ethoxy methyl, propoxy ethyl, methoxy propyl, and methoxy butyl, is expressed. Moreover, n1 and n2 And n3 0, 1, or 2 is expressed and it is n4. The integer of 2-4 is expressed and it is  $n1+n2+n3+n4=4$ .

[0076] As a desirable example of a silicon alkoxide expressed with said formula [I]  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OC two H}_5)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OC three H}_7)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{Si}_4(\text{OC five H}_{11})$   $\text{Si}_4(\text{OC six H}_{13})$   $\text{SiCH}_3$  3  $(\text{OCH}_3)$ ,  $\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$  3, and  $\text{SiCH}_3$  3 and  $\text{SiCH}_3$  3  $(\text{OC}_3\text{H}_7)$ ,  $(\text{OC three H}_7)$   $\text{SiCH}_3$  3  $(\text{OC four H}_9)$ ,  $\text{SiCl}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{SiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  and  $\text{SiCl}(\text{OC three H}_7)_3$ ,  $\text{SiCl}(\text{OC four H}_9)_3$ ,  $\text{SiCl}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_3$ , and  $\text{SiCl}(\text{OH})(\text{OCH}_3)_2$ ,  $\text{SiCl}--(--\text{OH}--)(\text{OC two H}_5)--\text{two}--$   $\text{SiCl}--(--\text{OH}--)(\text{OC three H}_7)--\text{two}--$   $\text{SiCl}--(--\text{OH}--)(\text{OC four H}_9)--\text{two}--$   $\text{SiCl}--\text{two}--$   $(\text{OCH}_3)--\text{two}--$   $\text{SiCl}--\text{two}--\text{two}(\text{OC two H}_5)$  etc. -- it can mention.

[0077] the approach of introducing the silicon of these silicon modified resin -- carrying out -- although there are an ester exchange reaction, a graft reaction using silicon macromere or a reactant silicon monomer, a hydrosilylation reaction, a block copolymerization method, etc. variously, what was obtained by what kind of approach can be used.

[0078] the approach of mixing (1) silicon alkoxide with a resin solution in the state of a monomer, and making it hydrolyze with the moisture in air as the introductory approach to the resin of a polysiloxane at the time of glue line formation, and (2) -- the partial hydrolysate of a silicon alkoxide may mix with resin beforehand, and if it is approaches mixable with resin to homogeneity although it is variously, such as the approach of hydrolyzing with the moisture in air at the time of the adhesives stratification, what kind of approach is used further [ for example, ]

[0079] Moreover, in order to adjust the hydrolysis rate of a silicon alkoxide, little addition of an acid or the base catalyst may be carried out. Although the addition to the resin of a polysiloxane is converted into an oxide and its 3 - 60 % of the weight is desirable in order to paste up a photocatalyst layer on support firmly, for improvement in alkali resistance, 3 - 40 % of the weight is desirable, and 3 - 10 % of the weight is desirable for especially giving endurance to a strong base like a sodium-hydroxide water solution 5% of the weight.

[0080] As resin into which a polysiloxane is made to introduce, any resin, such as acrylic resin, an epoxy resin, polyester resin, urethane resin, and alkyd resin, can be used. Acrylic resin, an epoxy resin, polyester resin, or these mixed resin is [ among these ] desirable endurance and in respect of alkali resistance, when it is made into silicon modified resin.

[0081] When a glue line contains colloidal silica, as for the particle diameter of colloidal silica, it is desirable that it is 10nm or less. If particle diameter is set to 10nm or more, adhesion with about [ that the resin in a glue line becomes easy to deteriorate with a photocatalyst ], a photocatalyst layer, and a glue line will also worsen.

[0082] The approach of applying - drying and forming a protective coat after mixing a resin solution and a colloidal silica solution, as an approach of introducing colloidal silica into resin, is the simplest. in addition, \*\* to which the polymerization of the resin was carried out where colloidal silica is distributed can also be used.

[0083] Moreover, in order to improve the adhesive property of colloidal silica and resin, and dispersibility, the colloidal silica processed by the silane coupling agent can also be used.

[0084] Although the addition to the resin of colloidal silica is converted into an oxide and its 5 - 40 % of the weight is desirable in order to paste up a photocatalyst layer on support firmly, for improvement in alkali resistance, 5 - 30 % of the weight is more desirable, and 5 - 10 % of the weight is desirable for especially giving endurance to a strong base like a sodium-hydroxide water solution 5% of the weight.

[0085] As resin which introduces colloidal silica, acrylic resin, an epoxy resin, urethane resin, polyester resin, the alkyd resin of any objects, etc. are usable. In these resin, especially since acrylic resin, an epoxy resin, and polyester resin can obtain the thing excellent in endurance or alkali resistance when they consider as silicon modified resin, they are desirable.

[0086] Moreover, anythings can be used for it even if colloidal silica is a silica sol obtained by hydrolyzing a silicon alkoxide even if it is the silica sol obtained by carrying out the cation exchange of the specific silicate water solution.

[0087] Furthermore in this invention, the resin containing both a polysiloxane and colloidal silica can be used as a glue line. In that case, if the sum total of the polysiloxane in a glue line and the content of colloidal silica is within the limits of the content which converts into an oxide and shows said alkali-proof improvement, the similarly excellent alkali resistance shall be shown. [0088] In the case of the resin containing the resin with which the resin used for a glue line contains colloidal silica, or a polysiloxane, the particle diameter of the colloidal silica and polysiloxane has desirable 10nm or less. Dispersibility worsens that it is that to which the particle diameter of colloidal silica or a polysiloxane exceeds 10nm, and since the translucency of a glue line falls, total light transmission with a wavelength [ of the sum total of a glue line and a photocatalyst layer ] of 550nm may be 70% or less.

[0089] In addition, to glue line resin, an optical stabilizing agent and/or an ultraviolet ray absorbent can be further added in order to suppress degradation by photocatalyst operation. Other objects are also usable although a hindered amine system is desirable as an optical stabilizing agent which can be used. A triazole system etc. can be used as an ultraviolet ray absorbent. These additions are 0.01 % of the weight - 5 % of the weight preferably to resin 0.005 % of the weight to 10% of the weight. Moreover, it is also desirable by processing a glue line top by the silane system or the titanium system coupling agent to raise an adhesive property with a photocatalyst layer.

[0090] As an approach of forming a glue line on support, a coat, and desiccation and the approach of stiffening can be illustrated for an adhesives resin solution with print processes, a sheet forming method, a spray blasting method, a DIP coating method, a spin coating method, etc. Although drying temperature changes also with classes of a solvent or resin, generally 50 degrees C - its about 300 degrees C are desirable.

[0091] The thickness of a glue line has 0.1 micrometers - desirable about 20 micrometers, in order to obtain good adhesion with a photocatalyst layer. The work on which a photocatalyst layer is firmly pasted up as the thickness of a glue line is 0.1 micrometers or less becomes weak. On the other hand, although there is especially no problem when thickness is 20 micrometers or more, when actual spreading processing is taken into consideration, there are few merits set to 20 micrometers or more.

[0092] A photocatalyst layer can carry out the coat of said coating liquid for photocatalyst stratification to a glue line front face with print processes, a sheet forming method, a spray blasting method, a DIP coating method, a spin coating method, etc., and can form it by making it dry and harden. Although the desirable temperature at the time of desiccation and hardening

changes also with the support quality of the material and resin quality of the materials in a glue line, it is usually 50 degrees C - about 300 degrees C.

[0093] Although the one where the thickness of a photocatalyst layer is thicker becomes high, when, as for photocatalyst activity, it exceeds 20 micrometers, while photocatalyst activity is saturated, since it becomes difficult in actual spreading processing in many cases and the light transmittance of a photocatalyst layer falls, 20 micrometers or less are desirable. In order to also penetrate the ultraviolet rays which a photocatalyst uses, it becomes impossible on the other hand, to desire high activity, although translucency will become good, if the thickness of a photocatalyst is set to less than 0.1 micrometers.

[0094] When thickness of a photocatalyst layer is set to 0.1 micrometers or more 20 micrometers or less and an average particle moreover uses the gel of the oxide of a photocatalyst particle 50nm or less and aluminum, or a hydroxide, total light transmission with a wavelength [ of the sum total of a photocatalyst layer and a glue line ] of 550nm is 80% or more, and the rate of haze can obtain 2% or less of thing. When using transparent support, since it can use the transmitted visible ray as lighting, and it does not harm the shank on support when support is opaque or, this photocatalyst support structure becomes what was excellent also on fanciness.

[0095] Thus, after the photocatalyst support structure of this invention obtained contacts a sodium-hydroxide water solution on a photocatalyst structure front face at 20 degrees C 5% of the weight for 24 hours, it observes by viewing, and bulging, the crack, peeling, the hole, and softening of a paint film are not accepted as compared with contact before, and the big change to transparency is not being seen.

[0096] The structure which supported the photocatalyst of this invention can be used for a structural coating, wallpaper, a windowpane, a blind, a curtain, a carpet, a luminaire, a floodlight, a road LGT, a tunnel floodlight, a high-speed path and the noise-proof wall of the Shinkansen, the black light, a ship's bottom and a fishing net antifouling paint, the bulking agent for water treatment, \*\* BIFIRUMU, a weed barrier sheet, a packaging material, etc. When especially used under the environment of heat and high humidity, and an outdoor environment, the outstanding properties, such as endurance and alkali resistance, are demonstrated.

[0097]

[Example] Next, an example explains this invention to a detail further.

1) The coating liquid (1) photocatalyst photocatalyst for photocatalyst stratification used the following.

(C-1) Nitric-acid acidity titanium oxide sol (crystal particle diameter of 8nm)

[0098] (2) An aluminium compound aluminium compound is a degree (A-1), or (A-2) a sol solution or compound liquid was used for it.

(A-1) Oxidization aluminum-hydroxide (boehmite) particle (the Kawaken Fine Chemicals aluminum sol -10, 2-20nm of crystal \*\*\*\*\*)

(A-2) It is what carried out amalgam decomposition in the rare nitric-acid water solution after hydrolyzing aluminum isopropoxide in ethanol and heat-treating at 200 degrees C - 350 degrees C after desiccation by 150 degrees C, and the specific surface area of 150-degree-C desiccation article is the thing of 50-100m<sup>2</sup> / g. [0099] A zirconium compound is a degree (Z-1), or (Z-2) a sol solution or compound liquid was used for it.

(Z-1) After having added 61% nitric acid which has the nitrate ion of 2 double mol of a zirconium atom for 10% ethanol solution of zirconium [ by oxy-zirconium-nitrate-1 Nippon Soda ] tetra-butoxide (TBZR), adding the water of 1/2 amount of this solution and completing hydrolysis, what was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the part for organic was used as oxy-zirconium-nitrate liquid.

(Z-2) After having oxy--zirconium-nitrate---2-Wako Pure Chem-make-\*\*\*\*\* (ed), dissolving zirconium-nitrate 6 hydrate in water and considering as a water solution 10%, it heated for 12 hours and the liquid obtained by distilling off the water of 1/2 amount by ordinary pressure was used as oxy-zirconium-nitrate liquid.

[0100] (3) The suitable range of pH 1.5-9 was made to adjust and distribute a titanium oxide photocatalyst according to the class of a use raw material or additive in the preparation above-mentioned sol solution of the coating liquid for photocatalyst stratification, compound liquid, or a silicon alkoxide solution, the surfactant of the specified quantity was added, and the coating liquid for photocatalyst stratification was obtained.

[0101] 2) The following were used as an ingredient of the manufacture (1) support support of the photocatalyst support structure.

(TA) -- the glass plate (TB) priming polyester made from a soda lime -- the (sheet TD) transparence acrylic board (TE) aluminum plate made from make (film TC) rigid polyvinyl chloride [0102] (2) The following were used for the polysiloxane contained in an adhesives layer glue line.

(PS-1) Shin-etsu -- the silicon tetra-methoxide monomer (PS-2) COL coat poly methoxy siloxane made from chemistry -- trade name methyl silicate 51 (PS-3) COL coat poly ethoxy siloxane trade name ethyl silicate 40 [0103] The following were used as colloidal silica contained in a glue line.

(KS-1) a catalyst -- Formation -- make -- trade name KATAROIDO SI-350 and particle diameter -- trade name Snow tex ST-XS made from 7-9nm (KS-2) Nissan Chemistry, and four to 6 nm particle diameter [0104] The following were used as a resin solution which introduces a polysiloxane or colloidal silica. In addition, a silicone content is SiO<sub>2</sub> in resin solid content. It converted and displayed.

(J-1) Polyester [ of 3 % of the weight of epoxy-silicon resin methyl-ethyl-ketone solution (J-5) silicone contents of 3 % of the weight of acrylic-silicone emulsion resin water-solution (J-4) silicone contents of 3 % of the weight of xylene isopropanol solution (J-3) silicone contents of the acrylic-silicon resin of 10 % of the weight of acrylic-silicon resin xylene solution (J-2) silicone contents of 3 % of the weight of silicone contents ]-silicon resin ethyl-acetate solution (J-6) acrylic emulsion resin water solution [0105] With the resin solution, it mixed, concentration preparation of a polysiloxane or the colloidal silica was carried out, and the solution for glue line formation was obtained. The glue line was a dipping method when the time of thickness being 2 micrometers or less and a support configuration were except a plate, its support was monotonous, and when thickness was 2 micrometers or more, it was formed by the baker applicator. In addition, in the case of (TD) and (TE), the quality of the material of support is 80 degrees C, and performed desiccation of a glue line at 120 degrees C except it.

[0106] (3) The photocatalyst layer photocatalyst layer was a dipping method when the case where the thickness of support is 2 micrometers or less, and a support configuration were except a plate, its support was monotonous, and when thickness was 2 micrometers or more, it carried out coating formation on the back taking-a-seat phase front face using the bar coating machine. Desiccation of a photocatalyst layer was performed at the same temperature as drying a glue line.

[0107] 3) The following performance tests were performed using each sample which supported the photocatalyst obtained by the performance test above of the photocatalyst support structure.

(1) The sample which supported the photocatalyst cut down to evaluation trial magnitude 70mmx70mm of photocatalyst activity was installed into the glassware made from Pyrex with a volume of 4l. Into this container, the mixed gas of air and an aldehyde was added so that aldehyde concentration might be set to 500 ppm. Subsequently, it is ultraviolet-rays on-the-strength 2 mW/cm<sup>2</sup> to a support sample. The aldehyde gas concentration after a 2-hour exposure and inside a container was measured for the light of the black light (floor line 15 BL-B Matsushita Electric Co., Ltd. make) by the gas chromatograph, and photocatalyst activity was evaluated from the decrement.

[0108] The valuation basis is as follows.

Aldehyde gas concentration evaluation of 50 ppm or less after a 2-hour exposure A50-200ppm B200-300ppm 300-450 ppm of C More than D450ppm E [0109] (2) 25 measure eyes were formed at intervals of 2mm by the incised wound, and the squares tape method trial specified to JIS-K5400 performed adhesive evaluation on the sample front face which supported the adhesive evaluation trial photocatalyst. Evaluation mark were performed to JIS-K5400 on the criteria of a publication.

[0110] (3) It was immersed in the beaker made from polyethylene into which 5% of the weight

of the sodium-hydroxide water solution was put from a lower limit to 120mm, and two test pieces which applied in the tar epoxy coatings of marketing of a 5mm perimeter from the edge of the rear face on the front face of a sample which supported the photocatalyst cut down to alkali-proof trial magnitude 70mmx150mm, and a front face, and were enough dried on a package and predetermined conditions were left at the room temperature for 24 hours. A sample is taken out after that, and distilled water washed the adhering sodium-hydroxide water solution enough, it was lightly wiped off with absorbent cotton, and was dried at the room temperature for 2 hours.

[0111] About the part which was in contact with the sodium-hydroxide water solution, it blistered as compared with one original-state test piece, and a crack, peeling, a pinhole, and the existence of softening were observed by viewing. These abnormalities are accepted in neither of two test pieces, there are also no muddiness and discoloration of an immersion solution, and change of the transparency of the piece of an alkali resistant test considered few things as alkali-proof success as compared with the original-state test piece.

[0112] (4) The total light transmission with a wavelength of 550nm and the rate of haze of the supported sample were measured with the recording spectrophotometer (U- by Hitachi, Ltd. 4000 mold) by making support before supporting the measurement glue line and photocatalyst layer of the rate of haze into a reference.

[0113] (5) the sample which supported the durability test photocatalyst -- the black light -- ultraviolet-rays on-the-strength 3 mW/cm<sup>2</sup> light -- the constant temperature of the temperature of 40 degrees C, and 90% of relative humidity -- the inside of a constant humidity chamber -- after a 500-hour exposure and JIS The adhesion by the squares tape method of the convention to K5400 was measured, and it considered as evaluation of endurance. Evaluation mark presupposed that it is the same as adhesive evaluation.

[0114] The performance test result of the photocatalyst support structure obtained in the 2nd table in the mode of the example which changed the class of each ingredient, an amount, thickness, the membrane formation approach, etc. into the following table [ 1st ], and the example of a comparison was summarized.

[0115]

[Table 1]

[0116]

[Table 2]

[0117] The example 1 of a comparison is the case where a photocatalyst layer is supported without preparing a glue line, among the 1st table of the above, and the 2nd table. As shown in the 2nd table, there was almost no adhesion of a photocatalyst layer, the front face of the polyester film after about [ exfoliating simply ] and durability test deteriorated according to a photocatalyst operation, and the hole and the crack were observed by the stereoscopic microscope.

[0118] Moreover, the example 2 of a comparison is the case where neither a polysiloxane nor colloidal silica is contained in a glue line. As shown in the 2nd table, there is almost no adhesion of the photocatalyst layer after durability test, and it will exfoliate simply. The examples 3 and 4 of a comparison are the cases where there are too many the polysiloxanes and the amounts of colloidal silica in a glue line. As for each of these, most paint films had disappeared after the alkali-proof trial.

[0119] Examples 1-9 use acrylic-silicon resin for a glue line, and are a photocatalyst layer. the titanium oxide sol shown in (C-1) -- 5 - 60 % of the weight, or (A-1) (A-2) the shown aluminium compound sol -- 20 - 90 % of the weight -- and (Z-1) -- or (Z-2) it is the example which used the complex which prepares raw material powder and a sol solution, and is obtained so that it may become a presentation 5 - 40% of the weight about the shown zirconium compound sol. These samples were good and that of endurance and accelerated-weathering nature were [ the evaluation by alkali-proof trial ] good.

[0120] Moreover, also in any of the acrylic-silicon resin (examples 1-4) of 3% of silicone contents, and the acrylic-silicon resin (examples 5-9) of 10% of silicone contents, evaluation by alkali-proof trial, endurance, and accelerated-weathering nature had good resin which introduced the polysiloxane.

[0121] Examples 10-16 use the acrylic-silicon resin containing a polysiloxane for a glue line, and change and use the class and amount of a sol solution for making the gel which uses and compound-izes the same raw material powder as an example 1 form for a photocatalyst layer. These samples had each of photocatalyst activity, alkali resistance, endurance, and good accelerated-weathering nature.

[0122] Examples 11 and 12 are examples supported on the hard chlorination vinyl sheet or the transperance acrylic board. The object with good photocatalyst activity, adhesion, alkali resistance, and endurance was obtained also in these cases.

[0123] Moreover, also when epoxy-silicon resin (example 19) which introduced the polysiloxane, polyester-silicon resin (example 20), and acrylic resin (example 21) were used as resin of an adhesives layer, the good engine performance was shown.

[0124] On the other hand, as shown in the example 3 of a comparison, even if it used the acrylic silicon resin containing a polysiloxane for the glue line, in that whose content of a polysiloxane



is 20 % of the weight, it was what most paint films carry out exfoliation disappearance after an alkali-proof trial, and is inferior to alkali resistance.

[0125] Examples 20-30 used the resin containing colloidal silica for the glue line, and were good. [ of catalytic activity, alkali resistance, endurance, and accelerated-weathering nature ] Especially, as an adhesives layer, the object with detailed particle diameter (KS-2) was used for colloidal silica, and further, when the resin which introduced colloidal silica consisted of acrylic silicone emulsion resin (examples 24-26), the very good thing was obtained.

[0126] On the other hand, when the content of the colloidal silica in a glue line made [ many ] it with 20 % of the weight (example 4 of a comparison), most paint films had disappeared after the alkali-proof trial.

[0127] The example 5 of a comparison is the case where there are too many content rates of the titanium oxide sol of a photocatalyst layer. As shown in the 2nd table, it was inferior to the adhesion of the photocatalyst layer after durability test. The example 6 of a comparison is the case where a zirconium compound sol is not contained. In this case, although it was equal to the alkali-proof trial using 1% of the weight of a sodium-hydroxide water solution, most paint films had disappeared after the alkali-proof trial using 5% of the weight of a sodium-hydroxide water solution. Moreover, the example 7 of a comparison is the case where there are too many rates of a zirconium compound sol. In this case, the rate of haze was over 4%.

[0128] Photocatalyst activity was again investigated for what was hung on the durability test by the black light under high-humidity/temperature, the alkali-proof trial, and the accelerated weathering test by the sunshine carbon arc weather meter (the Suga Test Instruments Co., Ltd. make, WEL-SUN-HCH mold) by the sample obtained in the examples 1-30 the amount of photolyses of an acetaldehyde by the same approach as the first stage. It turned out also about which sample that early photocatalyst activity is maintained completely.

[0129]

[Effect of the Invention] As explained above, the photocatalyst complex of this invention has very high photocatalyst activity, and is excellent in transparency.

[0130] The coating liquid for photocatalyst stratification of this invention is excellent in preservation stability, and can form a photocatalyst layer simple. Moreover, since the transparent thing which penetrates the light is also obtained, the photocatalyst layer obtained cannot harm the shank of support, can support a catalyst, and can obtain the photocatalyst support structure which has the activity which did not spoil fanciness to broad support, such as general-purpose resin and a natural fiber, and was excellent.

[0131] The photocatalyst has pasted support firmly, the photocatalyst support structure of this invention has very high photocatalyst activity, moreover, support does not deteriorate according to a photocatalyst operation, or a photocatalyst is not desorbed from it.

[0132] Moreover, the photocatalyst support structure of this invention can be used also under an optical exposure for a long period of time. Moreover, evaluation of an alkali-proof trial is also good, and since high adhesion is maintained after the accelerated weathering test by the sunshine carbon arc weather meter, it can be used under the environment of heat and high humidity, and an outdoor environment.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-106974

(P2001-106974A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001.4.17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト <sup>*</sup> (参考)
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	4 G 0 6 9
B 0 1 J 21/06		B 0 1 J 21/06	M 4 J 0 3 8
31/06		31/06	A 4 J 0 4 0
35/02	Z A B	35/02	Z A B J
C 0 9 J 183/04		C 0 9 J 183/04	
審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 14 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-285670

(22) 出願日 平成11年10月6日 (1999.10.6)

(71) 出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72) 発明者 阿部 真治

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

(72) 発明者 木村 信夫

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

(74) 代理人 100108419

弁理士 大石 治仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒複合体、光触媒層形成用塗布液および光触媒担持構造体

(57) 【要約】

【課題】浄水、脱臭、防汚、殺菌、排水処理、藻の成育抑制及び各種の化学反応に使用可能で、かつ耐アルカリ性が良好な光触媒複合体、光触媒総計西洋塗布液及び光触媒担持構造体を提供する。

【解決手段】光触媒、ジルコニウム化合物及びアルミニウム化合物を含有する光触媒複合体であって、前記ジルコニウム化合物は、ジルコニウムの酸化物、酸化水酸化物、水酸化物、オキシ硝酸塩、オキシ炭酸塩、炭素数1～4のアルコキシド、及び該アルコキシドの加水分解生成物からなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物のゲルであり、前記アルミニウム化合物は、アルミニウムの酸化物、酸化水酸化物、水酸化物、オキシ硝酸塩、オキシ炭酸塩、炭素数1～4のアルコキシド、及び該アルコキシドの加水分解生成物からなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物のゲルであることを特徴とする光触媒複合体、光触媒層形成用塗布液及び光触媒担持構造体。

**THIS PAGE BLANK (USPTO).**

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】光触媒、ジルコニウム化合物及びアルミニウム化合物を含有する光触媒複合体であって、

前記ジルコニウム化合物は、ジルコニウムの酸化物、酸化水酸化物、水酸化物、オキシ硝酸塩、オキシ炭酸塩、炭素数1～4のアルコキシド、及び該アルコキシドの加水分解生成物からなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物のゲルであり、

前記アルミニウム化合物は、アルミニウムの酸化物、酸化水酸化物、水酸化物、オキシ硝酸塩、オキシ炭酸塩、炭素数1～4のアルコキシド、及び該アルコキシドの加水分解生成物からなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物のゲルであることを特徴とする光触媒複合体。

【請求項2】前記ジルコニウム化合物又はアルミニウム化合物のゲルは、150℃で乾燥後の比表面積が100 m<sup>2</sup>/g以上の多孔質ゲルである、

請求項1記載の光触媒複合体。

【請求項3】前記ジルコニウム化合物を光触媒複合体全体に対して、酸化物に換算して5～50重量%、アルミニウム化合物を光触媒複合体全体に対して、酸化物に換算して20～90重量%、及び光触媒を光触媒全体に対して、金属酸化物に換算して5～60重量%含有してなる、

請求項1記載の光触媒複合体。

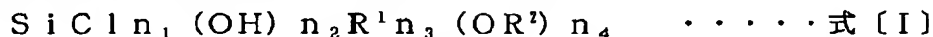
【請求項4】光触媒層形成用塗布液であって、塗布液全体に対して、ジルコニウム化合物を固形分として酸化物換算で0.5～5重量%、アルミニウム化合物を固形分として酸化物換算で2～9重量%、及び光触媒粒子及び／又はゾルを固形分として0.5～6重量%含有してなる、

光触媒層形成用塗布液。

【請求項5】前記ジルコニウム化合物は、ジルコニウムの酸化物、酸化水酸化物、水酸化物、オキシ硝酸塩、オキシ炭酸塩、炭素数1～4のアルコキシド、及び該アルコキシドの加水分解生成物からなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物及び／又はゾルである、

請求項4記載の光触媒層形成用塗布液。

【請求項6】前記アルミニウム化合物は、アルミニウム



〔式中、R<sup>1</sup>は、(アミノ基、カルボキシル基又は塩素原子で置換されていてもよい)炭素数1～8のアルキル基、R<sup>2</sup>は、アルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基を表し、 $n_1$ 、 $n_2$ 及び $n_3$ は、0、1又は2を表し、 $n_4$ は2から4の整数を表し、かつ $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 4$ である。〕で表される化合物の重縮合反応生成物であるポリシロキサンを酸化物に換算して3～10重量%含有する樹脂からなる、  
請求項9記載の光触媒担持構造体。

の酸化物、酸化水酸化物、水酸化物、オキシ硝酸塩、オキシ炭酸塩、炭素数1～4のアルコキシド、及び該アルコキシドの加水分解生成物からなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物及び／又はゾルである、

請求項4記載の光触媒層形成用塗布液。

【請求項7】前記アルミニウム化合物及び／又はそのゾルの平均粒子径が2 nm～50 nmである、

請求項4記載の光触媒層形成用塗布液。

【請求項8】前記アルミニウム化合物及び／又はそのゾルの平均粒子径が2 nm～50 nmである請求項4記載の光触媒層形成用塗布液。

【請求項9】担体表面に接着層を形成し、さらに該接着層表面に光触媒層を形成してなる光触媒担持構造体であって、

前記光触媒層は、光触媒粒子及び／又はゾル、ジルコニウムの酸化物、酸化水酸化物、水酸化物、オキシ硝酸塩、炭素数1～4のアルコキシド、及び該アルコキシドの加水分解生成物からなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物のゲル、並びにアルミニウムの酸化物、酸化水酸化物、水酸化物、オキシ硝酸塩、炭素数1～4のアルコキシド、及び該アルコキシドの加水分解生成物からなる群から選ばれる1種もしくは2種以上の混合物のゲルからなる、

光触媒担持構造体。

【請求項10】前記ジルコニウム又はアルミニウムのゲルは、150℃で乾燥後の比表面積が100 m<sup>2</sup>/g以上の多孔質のゲルである、

請求項9記載の光触媒担持構造体。

【請求項11】前記光触媒層は、ジルコニウム化合物を酸化物に換算して5～50重量%、アルミニウム化合物を酸化物に換算して20～90重量%、及び光触媒を酸化物に換算して5～60重量%含有してなる、

請求項9記載の光触媒担持構造体。

【請求項12】前記接着層は、シリコン含有量が酸化物に換算して2～10重量%のシリコン変性樹脂、コロイダルシリカを酸化物に換算して5～10重量%含有する樹脂、又は、一般式(I)

【化1】

【請求項13】前記ポリシロキサンを含有する樹脂はシリコン変性樹脂である、

請求項12記載の光触媒担持構造体。

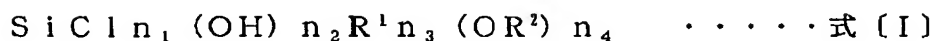
【請求項14】前記コロイダルシリカを含有する樹脂はシリコン変性樹脂である、

請求項12記載の光触媒担持構造体。

【請求項15】前記接着層は、コロイダルシリカ及び一般式(I)

【化2】

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



〔式中、 $\text{R}^1$  は、(アミノ基、カルボキシル基又は塩素原子で置換されていてもよい)炭素数1～8のアルキル基を表し、 $\text{R}^2$  は、アルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基を表し、 $n_1$ 、 $n_2$ 及び $n_3$ は0、1又は2を表し、 $n_4$ は2から4の整数を表し、かつ $n_1+n_2+n_3+n_4=4$ である。〕で表される化合物の重縮合反応生成物であるポリシロキサンを含有するシリコン変性樹脂からなる請求項9記載の光触媒担持構造体。

【請求項16】前記シリコン変性樹脂は、アクリルシリコン樹脂、エポキシシリコン樹脂、ポリエステルシリコン樹脂又はそれらの混合樹脂である、請求項12記載の光触媒担持構造体。

【請求項17】前記ポリシロキサンは、炭素数1～5のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシドの加水分解物又は該加水分解物生成物である、請求項12記載の光触媒担持構造体。

【請求項18】前記接着層に含まれるコロイダルシリカの平均粒子径は、2nm～50nmである、請求項12記載の光触媒担持構造体。

【請求項19】前記接着層及び光触媒層を合わせた波長550nmの全光線透過率が80%以上である、請求項12記載の光触媒担持構造体。

【請求項20】紫外線強度3mW/cm<sup>2</sup>のブラックライトの光を、温度40℃、相対湿度90%の下で500時間照射した後でのJISK5400に規定された基盤目テープ法による付着性が評価点数6点以上である、請求項12記載の光触媒担持構造体。

【請求項21】紫外線強度3mW/cm<sup>2</sup>のブラックライトの光を、温度40℃、相対湿度90%の下で500時間照射した後での接着層及び光触媒層を合わせた波長550nmの全光線透過率が80%以上である、請求項12記載の光触媒担持構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、浄水、脱臭、防汚、殺菌、排水処理、藻の成育抑制、及び各種化学反応等に用いられる光触媒を担持した構造体、特に耐アルカリ性に優れた屋外環境下でも十分な耐久性を有する光触媒複合体、光触媒層形成用塗布液及び光触媒担持構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、光触媒的作用により抗菌、防黴性や有害物質の分解を意図して、光触媒を担体上に担持させてなる光触媒担持構造体が知られている。かかる光触媒担持構造体は、通常担体表面に光触媒成分を含有する光触媒層形成用塗布液を塗布、硬化させることにより光触媒層を形成することにより製造されている。

【0003】光触媒層形成用塗布液は、二酸化チタン等の金属酸化物からなる光触媒成分及びバインダー樹脂を必須成分として含んでいるが、それ以外にも目的、用途に応じて種々のものが添加される場合がある。

【0004】例えば、特開平9-40872号公報には、光触媒層の層間密着性を高めるために、酸化チタン及び水性溶媒の他に加水分解可能な有機金属化合物を添加せしめた組成物が記載されている。そして、加水分解可能な有機金属化合物として、リチウム、マグネシウム、アルミニウム等の金属アルコキシドが用いられている。

【0005】また、特開平9-226040号公報には、複合材が光酸化劣化するのを防止し、表面を超親水化可能とするために、光半導体に加えて光酸化還元反応を阻害する物質を添加した光触媒層を有する複合材が記載されている。そして、該光酸化還元反応を阻害する物質として、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミナ、ジルコニア、シリカ、酸化アンチモン、無定型酸化チタン、アルミニウム、マンガンからなる群から選ばれる1種以上の物質が用いられている。

【0006】特開平9-241037号公報には、基材表面上にチタニアを含む金属酸化物と、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、ペーサイト、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Si}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物とからなる被膜を設けた防曇性膜形成基材が記載されている。この基材は防曇性が長く持続することを特徴とするものである。

【0007】特開平9-227156号公報には、基材表面に、光半導体以外にアルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛、アルミニウム、白金、パラジウム、ルテニウム、アルミナ、ジルコニア、セリア、イットリアのうちの少なくとも1種を含む層を形成した部材が記載されている。この部材は、太陽光や室内照明光等の日常よく使用されている光源によっても、表面が超親水性化されることを特徴とするものである。

【0008】特開平9-310039号公報には、シリコン化合物を0.001～5重量%、金属の酸化物及び/又は水酸化物のゾルを固形分として0.1～3重量%、並びに光触媒の粉末及び/又はゾルを固形分として0.1～30重量%含有してなる光触媒コーティング剤が記載されている。このコーティング剤は、光触媒層を形成した場合に、光触媒作用により担体が劣化したり、光触媒が脱離したりすることのないものである。

【0009】特開平10-180118号公報には、 $\text{Zr/Ti}$ (モル比)が0.3未満となるように二酸化ジルコニウム及びジルコニウム塩のいずれか一方又は両方を添加したチタニアゾルを基材に塗布した後、300～1000℃で焼成処理する固定化光触媒の製造方法が記

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



載されている。この製造方法によれば、比較的安価な原料を用い、特別な設備及び操作を必要とせず、短い焼成時間で低コストに固定化光触媒を製造することができ

【0010】特開平10-337478号公報には、光触媒活性を高めるために、ポリビニルピロリドン、チタン化合物に加えて、ジルコニウム化合物、亜鉛化合物、珪素化合物、ハフニウム化合物、アルミニウム化合物及びホウ素化合物のうち少なくとも1種を含む酸化チタン光触媒用ゾルが記載されている。

【0011】特開平10-216528号公報においては、バインダーとともに光触媒粒子を基体上に接着させて前記基体上に触媒膜を形成してなる光触媒体において、シリカ及び／又はジルコニアをバインダーとして用いる光触媒担持構造体が記載されている。この発明は、シリカ及び／又はジルコニアをバインダーとして用いることにより、高い光触媒活性と耐水性の皮膜を、350℃以下の低温で形成する事ができることを特徴としている。

【0012】特開平11-146277号公報には、基板上に、シリカ及び／又はアルミナの微粒子、並びにチタニアと非晶質の金属酸化物を形成するゾル及び／又は微粒子を所定割合で含有する溶液を塗布し、400～850℃の温度で焼成する、親水性に優れ、かつ耐久性に優れた親水性被膜形成基材及びその製造方法が記載されている。

【0013】特開平11-179211号公報には、酸化チタン及び結晶質のチタン酸ジルコニウムを主体とし、ジルコニウムとチタンの原子%比(Zr/Ti)が0.001以上0.5以下の酸化チタン系触媒、及びチタン化合物とジルコニウム化合物との反応生成物を大気雰囲気下で焼成する酸化チタン系触媒の製造方法が記載されている。そして、酸化チタン系触媒をかかるとすることによって、光触媒活性を向上せしめるものである。

【0014】特開平11-188270号公報には、複合酸化チタン微粒子と、バインダーとが、水及び／又は有機溶媒からなる溶媒に溶解又は分散してなる透明被膜形成用塗布液であって、[A] 前記複合酸化チタン微粒子が、Cu, Ag, Zn, Cd, V, Bi, Cr, Mo, Mn及びFeからなる群から選ばれる1種又は2種以上の元素と、Tiとからなる複合酸化チタン微粒子であり、[B] 前記バインダーが、チタン過酸化物、又はCu, Ag, Zn, Cd, Al, Zr, Si, Sn, V, Nb, Sb, Bi, Cr, Mo, W及びFeからなる群から選ばれる1種又は2種以上の元素と、Tiとからなる複合チタン過酸化物と、有機高分子化合物とからなる透明被膜形成用塗布液が記載されている。この塗布液によれば、基材との密着性が強く、より高い光触媒活性を有し、かつ透明性に優れた被膜を低温処理で形成で

きるものである。

【0015】さらに特開平11-199860号公報には、全酸化物量に対し、アナターゼ型チタニア粒子を1～75重量%、チタニアゾルを15～85重量%、及びシリカゾル及び／又はアルミナゾルを10～40重量%を含有する防曇性被膜形成用コーティング液が記載されている。

【0016】以上のように、これまでも光触媒層の光触媒活性や親水性の向上、光触媒層の形成法の簡略化、層間密着性や膜強度の向上あるいは透明性を高める目的で、光触媒を含有する被膜(層)中に光触媒以外に種々の金属化合物を添加する試みが行われてきた。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】例えば、担体(基材あるいは基板)表面に光触媒を含有する被膜又は層(以下、「光触媒層」という。)を形成してなる部材(以下、「光触媒担持構造体」という。)を屋外で使用する場合、雨等によってモルタルやコンクリートから溶出した成分を含む溶液にさらされる場合がある。そして、それらの溶液はしばしば5重量%炭酸ナトリウム水溶液よりも強アルカリ溶液となる。このとき、光触媒膜層が耐アルカリ性に劣るものである場合には、部分的にあるいは全面的に担体から剥離して、十分な光触媒活性を発揮されない場合があった。

【0018】また、光触媒層が強アルカリにさらされた場合は、その透明性が劣化することが知られている。従って、ガラスや透明プラスチック等のような透明な担体上に光触媒膜層を形成する場合には、下地の色や模様を活かすためにも特に耐アルカリ性に優れた光触媒層を形成することが要求されている。

【0019】さらに高温多湿の環境下で使用する場合には、例えば、JIS K5400に規定されているような5重量%炭酸ナトリウム水溶液への浸漬後でも光触媒層が剥離しない光触媒担持構造体であることが必要である。

【0020】しかしながら、従来技術による担持体では300℃以上の高温で焼き付けたものでない限り、こうした厳しい条件を満足する高触媒活性の光触媒担持体を得られたという報告は皆無であった。また、5重量%炭酸ナトリウム水溶液よりも強アルカリである5重量%水酸化ナトリウム水溶液に耐え得るという報告もない。

【0021】屋外環境で使用される場合の光触媒担持体が解決しなくてはならない課題として、1) 5重量%水酸化ナトリウム水溶液に24時間接触させた後でも、光触媒と担体との接着性が良好であり、かつ光触媒塗膜の透明性の変化が大きくないこと、2) 光触媒活性が担体上へ担持されることにより大きく低下しないこと、3) 屋外の紫外線照射によって担持した光触媒による担体及び接着剤の劣化がおきず、長期にわたって接着強度を維持し耐久性を保っていることの3点が挙げられる。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

【0022】本発明はかかる実状に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、浄水、脱臭、防汚、殺菌、排水処理、藻の育成抑制、及び各種の化学反応に使用可能で、かつ耐アルカリ性が良好な光触媒を担持した構造体を提供することにある。

【0023】

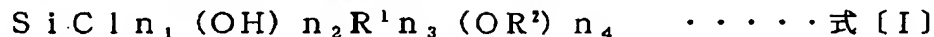
【課題を解決するための手段】本発明者らは上述の課題を解決すべく鋭意検討した結果、後述する構成を有する光触媒複合体及び光触媒担持構造体を見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、第1に、光触媒、ジルコニウム化合物及びアルミニウム化合物を含有する光触媒複合体であって、前記ジルコニウム化合物は、ジルコニウムの酸化物、酸化水酸化物、水酸化物、オキシ硝酸塩、オキシ炭酸塩、炭素数1～4のアルコキシド、又は該アルコキシドの加水分解生成物からなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物のゲルであり、前記アルミニウム化合物は、アルミニウムの酸化物、酸化水酸化物、水酸化物、オキシ硝酸塩、オキシ炭酸塩、炭素数1～4のアルコキシド、該アルコキシドの加水分解生成物からなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物のゲルであることを特徴とする光触媒複合体を提供する。

【0024】第1の発明においては、前記ジルコニウム化合物又はアルミニウム化合物のゲルは、150℃で乾燥後の比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上の多孔質ゲルであるのが好ましい。

【0025】また、前記ジルコニウム化合物を光触媒複合体全体に対して、酸化物に換算して5～50重量%、アルミニウム化合物を光触媒複合体全体に対して、酸化物に換算して20～90重量%、及び光触媒を光触媒全体に対して、金属酸化物に換算して5～60重量%含有してなるのが好ましい。

【0026】本発明は、第2に、光触媒層形成用塗布液であって、塗布液全体に対して、ジルコニウム化合物を固形分として酸化物換算で0.5～5重量%、アルミニウム化合物を固形分として酸化物換算で2～9重量%、及び光触媒粒子及び／又はゾルを固形分として0.5～6重量%含有してなる光触媒層形成用塗布液を提供する。

【0027】前記第2の発明においては、前記ジルコニウム化合物は、ジルコニウムの酸化物、酸化水酸化物、



【0035】〔式中、R<sup>1</sup>は、(アミノ基、カルボキシル基又は塩素原子で置換されていてもよい)炭素数1～8のアルキル基、R<sup>2</sup>は、アルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基を表し、n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>及びn<sub>3</sub>は、0、1又は2をそれぞれ表し、n<sub>4</sub>は2～4の整数を表し、かつn<sub>1</sub>+n<sub>2</sub>+n<sub>3</sub>+n<sub>4</sub>=4である。〕で表される化合物の重縮合反応生成物であるポリシロキサンを酸化物に換算して3～10重量%含有する樹脂から

水酸化物、オキシ硝酸塩、オキシ炭酸塩、炭素数1～4のアルコキシド、又は該アルコキシドの加水分解生成物からなる群から選ばれる1種または2種以上の混合物及び／又はゾルであるのが好ましい。

【0028】また、前記アルミニウム化合物は、アルミニウムの酸化物、酸化水酸化物、水酸化物、オキシ硝酸塩、オキシ炭酸塩、炭素数1～4のアルコキシド、該アルコキシドの加水分解生成物からなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物及び／又はゾルであるのが好ましい。

【0029】前記アルミニウム化合物及び／又はそのゾルの平均粒子径は、好ましくは2nm～50nmであり、より好ましくは2nm～20nmである。

【0030】さらに本発明は、第3に、担体表面に接着層を形成し、さらに該接着層表面に光触媒層を形成してなる光触媒担持構造体であって、前記光触媒層は、光触媒粒子及び／又はゾル、ジルコニウムの酸化物、酸化水酸化物、水酸化物、オキシ硝酸塩、炭素数1～4のアルコキシド、及び該アルコキシドの加水分解生成物からなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物のゲル、並びにアルミニウムの酸化物、酸化水酸化物、水酸化物、オキシ硝酸塩、炭素数1～4のアルコキシド、及び該アルコキシドの加水分解生成物からなる群から選ばれる1種もしくは2種以上の混合物のゲルからなる光触媒担持構造体を提供する。

【0031】前記第3の発明においては、前記ジルコニウム又はアルミニウムのゲルは、150℃で乾燥後の比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上の多孔質のゲルであるのが好ましい。

【0032】また、前記光触媒層は、ジルコニウム化合物を酸化物に換算して5～50重量%、アルミニウム化合物を酸化物に換算して20～90重量%、及び光触媒を酸化物に換算して5～60重量%含有してなるのが好ましい。

【0033】前記接着層は、シリコン含有量が酸化物に換算して2～10重量%のシリコン変性樹脂、コロイダルシリカを酸化物に換算して5～10重量%含有する樹脂、または、一般式(I)

【0034】

〔化3〕

なるのが好ましい。

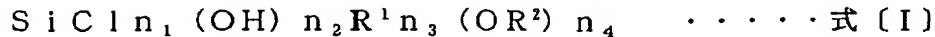
【0036】この場合において、前記ポリシロキサンを含有する樹脂はシリコン変性樹脂であり、前記コロイダルシリカを含有する樹脂はシリコン変性樹脂であるのがそれぞれ好ましい。

【0037】前記接着層は、より好ましくはコロイダルシリカ、及び一般式(I)

【0038】

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 【化4】



【0039】〔式中、 $\text{R}^1$  は、(アミノ基、カルボキシル基又は塩素原子で置換されていてもよい)炭素数1～8のアルキル基を表し、 $\text{R}^2$  は、アルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基を表し、 $n_1$ 、 $n_2$ 及び $n_3$ は0、1又は2を表し、 $n_4$ は2～4の整数を表し、かつ $n_1+n_2+n_3+n_4=4$ である。〕で表される化合物の重縮合反応生成物であるポリシロキサンを含有するシリコン変性樹脂からなる。

【0040】前記シリコン変性樹脂は、アクリルシリコン樹脂、エポキシシリコン樹脂、ポリエステルシリコン樹脂又はそれらの混合樹脂であるのがより好ましく、前記ポリシロキサンは、炭素数1から5のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシドの加水分解物あるいは該加水分解物生成物であるのがより好ましい。

【0041】また、前記接着層に含まれるコロイダルシリカの粒子径は、2nm～50nm以下であるのが更に好ましい。

【0042】前記第3の発明の光触媒担持構造体は、前記接着層及び光触媒層を合わせた波長550nmの全光線透過率が80%以上であるのが好ましく、紫外線強度3mW/cm<sup>2</sup>のブラックライトの光を、温度40℃、相対湿度90%の下で500時間照射した後でのJISK 5400に規定された基盤目テープ法による付着性が、評価点数6点以上であるのがより好ましい。

【0043】前記第3の発明の光触媒担持構造体は、紫外線強度3mW/cm<sup>2</sup>のブラックライトの光を、温度40℃、相対湿度90%の下で500時間照射した後での接着層及び光触媒層を合わせた波長550nmの全光線透過率が、80%以上であるのがさらに好ましい。

【0044】以上のような構成を有する本発明の光触媒担持構造体は、5重量%の水酸化ナトリウム水溶液に24時間接触させた後でも優れた耐久性を示し、かつ紫外線強度3mW/cm<sup>2</sup>のブラックライトの光を、温度40℃、相対湿度90%の下で500時間照射した後でも、JISK 5400の基盤目テープ法による付着性が、評価点数6点以上を維持するような高耐久性を示す。

【0045】また、本発明の光触媒構造体は、JISK 5400に規定されたサンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験において、500時間経過後でも、表面の割れ、膨れ、剥離、白亜化などがなく、付着性が基盤目テープ法で評価点数6点以上を維持するような高耐候性を示すものも得られており、前述のような厳しい環境下でも優れた特性を発揮するものとなっている。

## 【0046】

【発明の実施の形態】本発明の光触媒複合体は、基本的

には光触媒成分、ジルコニウム化合物及びアルミニウム化合物を含有してなる。

【0047】光触媒は、粉末状、ゾル状、溶液状など、乾燥・硬化したときに接着層と固着して光触媒活性を示すものであればいずれも使用することができる。特にゾル状で平均粒子径が50nm以下、好ましくは20nm以下のものを使用する場合には、光触媒層の透明性が向上し直線透過率が高くなるため、透明性を要求されるガラス基板やプラスチック成形体に塗布する場合に好ましい。

【0048】また、下地の担体に色や模様が印刷されたものの場合に、こうした透明な光触媒層を塗布すると下地の色や柄を損なうことがない。50nm以上では直線透過率が減少し、ヘイズ率が高くなる。ここで、ヘイズ率は、ヘイズ率=(全光透過率-直線透過率)/全光透過率という関係式で求められる値である。例えば、トイレの窓ガラスは、トイレ内が明るいように全光透過率の高いもので、かつ、内部がはっきりと見えてはいけなないのでヘイズ率は低いものである必要がある。

【0049】前記光触媒としては、例えば $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{InPb}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 等、及びこれらの光触媒にPt、Rh、 $\text{RuO}_2$ 、Nb、Cu、Sn、Ni、Fe等の金属もしくは金属酸化物を添加したものを使用することができる。これらの内、耐久性、コスト、光触媒活性を考慮すると酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を主成分とするものが特に好ましい。

【0050】前記光触媒複合体中の光触媒の含有量は、酸化物に換算して5重量%～60重量%が好ましい。5重量%未満になると光触媒活性が著しく低下する。一方、60重量%を越える場合には光触媒活性は高くなるものの、接着層との接着性が乏しくなる。

【0051】ジルコニウム化合物は光触媒複合体の耐アルカリ性を向上させる目的で添加される。かかるジルコニウム化合物としては、ジルコニウムの酸化物、酸化水酸化物、水酸化物、硝酸塩、オキシ硝酸塩、炭酸塩、オキシ炭酸塩、蔞酸塩、オキシ蔞酸塩、酢酸塩、オキシ酢酸塩、炭素数1～6のアルコキシド及び該アルコキシドの加水分解生成物からなる群から選ばれた1種又は2種以上の混合物のゲルが好ましい。

【0052】ジルコニウムの化合物の好ましい具体例としては、酸化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、水和酸化ジルコニウム、オキシ水酸化ジルコニウム、水和硝酸ジルコニウム、水和オ

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

キシ塩化ジルコニウム、砒酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、ジルコニウムジブトキシドアセチルアセトナート、ジルコニウムジブトキシドラクテート、ジルコニウムブトキシドの加水分解生成物、ジルコニウムイソプロポキシドの加水分解生成物を挙げることができる。

【0053】アルミニウムの化合物は、光触媒複合体の耐アルカリ性をさらに向上させ、ヘイズ率を下げる目的で添加される。アルミニウム化合物としては、アルミニウムの酸化物、酸化水酸化物、水酸化物、硝酸塩、オキシ硝酸塩、炭酸塩、オキシ炭酸塩、砒酸塩、オキシ砒酸塩、酢酸塩、オキシ酢酸塩、炭素数1～6のアルコキシド、及び該アルコキシドの加水分解生成物からなる群から選ばれた1種又は2種以上の混合物のゲルが好ましい。

【0054】アルミニウムの化合物の好ましい具体例として、酸化アルミニウム、酸化水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水和酸化アルミニウム、ペーマイト、硝酸アルミニウム、オキシ硝酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、オキシ炭酸アルミニウム、砒酸アルミニウム、オキシ砒酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、オキシ酢酸アルミニウム、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アルミニウムブトキシドアセチルアセトナート、アルミニウムブトキシドラクテート、アルミニウムブトキシドの加水分解生成物、アルミニウムイソプロポキシドの加水分解生成物等を挙げることができる。

【0055】光触媒と共に用いられるジルコニウム化合物及びアルミニウム化合物は、平均粒子径が2 nm～50 nm、好ましくは2 nm～20 nmのゾルを使用するのが好ましい。このような粒子径のものを使用する場合には、光触媒層の透明性が向上し、直線透過率が高くなるため、特に透明性を要求されるガラス基板やプラスチック成形体に塗布する場合に好ましい。また、下地の担体に色や模様が印刷されたものの場合に、こうした透明な光触媒層を塗布すると下地の色や柄を損なうことがない。また、平均粒子径が50 nm以上のものを用いる場合には、直線透過率が減少し、ヘイズ率が高くなる。

【0056】前記光触媒複合体中のジルコニウム及びアルミニウムの酸化物、酸化水酸化物、水酸化物のゲルは、150℃で乾燥後の比表面積が100 m<sup>2</sup>/g以上の多孔質ゲルを使用するのが好ましい。多孔質ゲルは吸着性を有しており、光触媒活性を高める効果を有する。

【0057】前記光触媒複合体中のジルコニウム化合物の含有量は、光触媒複合体全体に対して、酸化物に換算して5～50重量%であるのが好ましい。5重量%未満では光触媒層の耐アルカリ性に乏しくなる。一方、50重量%を越えると透明性が悪くなる。

【0058】前記光触媒複合体のアルミニウム化合物の

含有量は、光触媒複合体全体に対して、酸化物に換算して20～90重量%であるのが好ましい。20重量%未満では光触媒層のヘイズ率の上昇を抑制する効果及び耐アルカリ性を高める効果に乏しくなる。一方、添加量が90重量%を越えると光触媒活性が低下する。

【0059】前記光触媒複合体中のジルコニウム化合物及びアルミニウム化合物の含有量は、合計でこれらの酸化合物に換算して40～95重量%が好ましい。40重量%未満では、接着層との接着が不十分となり、95重量%を越えると、添加できる光触媒の量が減少するため光触媒活性の低下が著しい。

【0060】またこれらの多成分ゾルに、塗膜強度を向上させる目的で、更にスズ、ニオブ、タンタルの酸化物あるいはこれらの水酸化物を含有させることもできる。その場合においては、光触媒層中のアルミニウムの酸化物、酸化水酸化物もしくは水酸化物のゾルの含有量が前記耐アルカリ性向上のために添加する含有量の範囲内であれば、極めて優れた耐アルカリ性を示すものとすることができる。

【0061】本願の第2の発明は光触媒層形成用塗布液であって、塗布液全体に対して、ジルコニウム化合物を固形分として酸化物換算で0.5～5重量%、アルミニウム化合物を固形分として酸化物換算で2～9重量%、及び光触媒粒子及び／又はゾルを固形分として0.5～6重量%含有してなる光触媒層形成用塗布液である。

【0062】前記光触媒層形成用塗布液に含まれるジルコニウム化合物、アルミニウム化合物及び光触媒の具体例としては、前記光触媒複合体に含まれるジルコニウム化合物、アルミニウム化合物及び光触媒の好ましいものとして列記したものと同様なものを用いることができる。

【0063】前記ジルコニウム化合物、アルミニウム化合物及び光触媒はゾルの形で用いるのが好ましい。ゾルを使用する場合には、安定化のために光触媒塗布液中へ酸やアルカリの解膠剤を添加することもできる。またゾル懸濁液中に、接着性や操作性を良くする目的で、光触媒に対して5重量%以下の界面活性剤等を添加することもできる。

【0064】光触媒層形成用塗布液の調製方法としては、(a)ジルコニウム及びアルミニウムの酸化物、酸化水酸化物もしくは水酸化物のゾル溶液と光触媒とを混合する方法、ジルコニウムおよびアルミニウムの酸化物、酸化水酸化物もしくは水酸化物のゾルの前駆体溶液の状態で光触媒とを混合する方法、(b)ジルコニウム及びアルミニウムの酸化物、酸化水酸化物もしくは水酸化物のゾル溶液と光触媒を形成させるためのゾルや溶液と混合する方法等、光触媒層中に均一に混合される方法であれば、いずれの方法も採用できる。また、(c)ジルコニウム及びアルミニウムの酸化物、酸化水酸化物もしくは水酸化物のゾルの前駆体溶液中に、光触媒粒子又

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



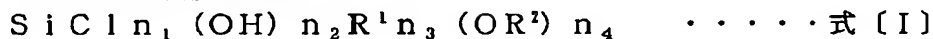
はゾルを分散し、コート時に加水分解や中和分解してゾル化させることもできる。

【0065】用いられる溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブタノール、トールブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジエチルエーテル、メチルセルソルブ、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、サクサンエチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素等を挙げることができる。また、これらの2種以上を混合して用いることもできる。これらの内、水-アルコール系溶媒が特に好ましい。

【0066】本発明に係る光触媒を担持した構造体は、光触媒層と担体の間に接着層を設けた構造を有する。光触媒層と担体との間に設けた接着層は、下地の担体を光触媒作用による劣化から保護する作用と光触媒層を担体に強固に接着させる作用を有しており、また接着層自身が光触媒作用による劣化を受けにくいという特徴をもつ。

【0067】前記担体は、接着剤層を介して光触媒を担持可能なものであれば特に限定されない。例えば、セラミックス、無機質材料、担体材質が熱をかけられない有機高分子体や熱や水等により酸化腐食し易い金属であっても、この接着層と光触媒層を設けた構造体を得ることができる。また、担体形状としては、フィルム状、シート状、板状、管状、繊維状、網状等のような複雑な形状のものも使用可能である。担体の大きさとしては10 $\mu$ m以上のものであれば強固に担持することができるので好ましい。さらに、担体と接着層との密着性を良くするために、表面を放電処理やプライマー処理等の易接着処理を施した担体を用いることができる。

【0068】接着層の材質としては、(1)シリコン含有量が酸化物に換算して2~10重量%の(アクリルシリコン樹脂、エポキシシリコン樹脂、ポリエステルシリコン樹脂)等のシリコン変性樹脂、(2)ポリシロキサンを酸化物に換算して3~10重量%含有する樹脂、又は(3)コロイダルシリカを酸化物に換算して5~10



【0074】ここで、 $\text{R}^1$  はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、アミノメチル、アミノエチル、カルボキシメチル、カルボキシエチル、クロロメチル、クロロエチル、クロロプロピル基等の(アミノ基、カルボキシ基又は塩素原子で置換されていてもよい)炭素数1~8のアルキル基を表す。

重量%含有した樹脂を使用することができる。これらの樹脂は光触媒を強固に接着し、担体を光触媒から保護するのに適当である。

【0069】シリコン含有量が酸化物に換算して2重量%未満のアクリルシリコン樹脂等のシリコン変性樹脂やポリシロキサン含有量が酸化物に換算して3重量%未満の樹脂、コロイダルシリカ含有量が酸化物に換算して5重量%未満の樹脂では、光触媒層との接着が悪くなる。また、接着層が光触媒により劣化し、光触媒層が剥離し易くなる。シリコン含有量が酸化物に換算して10重量%を超えるアクリルシリコン樹脂等のシリコン変性樹脂やポリシロキサン含有量が酸化物に換算して10重量%を超える樹脂、コロイダルシリカ含有量が酸化物に換算して10重量%を超える樹脂では、5重量%水酸化ナトリウム水溶液のような強アルカリに対する耐久性に劣るものとなる。

【0070】またシリコンを導入する樹脂としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂等を例示することができる。これらの内、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂が、成膜性、強靱性、担体との密着性の点で特に好ましい。これらの樹脂は、溶液状であってもエマルジョンタイプであってもどちらでも使用できる。また、架橋剤等の添加物が含まれていてもよい。

【0071】前記接着層の樹脂に含まれるポリシロキサンが炭素数1~5のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシドの加水分解物あるいは該加水分解物生成物である場合には、接着性及び耐久性がより向上した担持構造体を得ることができる。シリコンアルコキシドのアルコキシ基の炭素数が6を超えると、加水分解速度が非常に遅いので、樹脂中で硬化させるのが困難になり、接着性や耐久性が悪くなる。また、部分的に塩素を含んだシリコンアルコキシドを加水分解したポリシロキサンを使用することもできるが、塩素を多量に含有したポリシロキサンを使用する場合には、不純物の塩素イオンにより、担体が腐食されたり、接着性が低下するおそれがある。

【0072】かかるポリシロキサンとしては、例えば、式[I]で表される化合物が好ましく使用できる。

【0073】

【化5】

【0075】 $\text{R}^2$  は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、アミノメチル、アミノエチル、カルボキシメチル、カルボキシエチル、クロロメチル、クロロエチル、クロロプロピル基等の(アミノ基、カルボキシ基又は塩素原子で置換されていてもよい)炭素数1~8のアルキル基、又はメトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、イソプロポキシメチル、ブトキシメチル、メトキシエチル、エトキシメチル、プロポキシエチル、メトキシプロピル、メトキシブチル基等のアルコキシ基で置換された炭素数1~8

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

のアルキル基を表す。また $n_1$ 、 $n_2$ 及び $n_3$ は0、1又は2を表し、 $n_4$ は2から4の整数を表し、かつ $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 4$ である。

【0076】前記式(I)で表されるシリコンアルコキシドの好ましい具体例としては、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_4$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OC}_6\text{H}_{13})_3$ 、 $\text{SiCl}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{SiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{SiCl}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{SiCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{SiCl}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3$ 、 $\text{SiCl}(\text{OH})(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{SiCl}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{SiCl}(\text{OH})(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{SiCl}(\text{OH})(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ 、 $\text{SiCl}_2(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{SiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 等を挙げることができる。

【0077】これらシリコン変性樹脂のシリコンを導入する方法としては、エステル交換反応、シリコンマクロマーや反応性シリコンモノマーを用いたグラフト反応、ヒドロシリル化反応、ブロック共重合法等種々あるが、どのような方法で得られたものも使用できる。

【0078】例えば、ポリシロキサン樹脂への導入方法としては、(1)シリコンアルコキシドをモノマーの状態樹脂溶液と混合し、接着層形成時に空気中の水分で加水分解させる方法、(2)予めシリコンアルコキシドの部分加水分解物を樹脂と混合し、更に、接着剤層形成時に空気中の水分で加水分解する方法等種々あるが、樹脂と均一に混合できる方法ならどのような方法でも良い。

【0079】また、シリコンアルコキシドの加水分解速度を調整するために、酸や塩基触媒を少量添加してもよい。ポリシロキサンの樹脂への添加量は、担体に光触媒層を強固に接着させるためには酸化物に換算して3～60重量%が好ましいが、耐アルカリ性の向上のためには3～40重量%が好ましく、5重量%水酸化ナトリウム水溶液のような強アルカリに対して耐久性を持たせるには3～10重量%が特に好ましい。

【0080】ポリシロキサンを導入させる樹脂としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アルキド樹脂等のような樹脂も使用できる。これらのうち、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂又はこれらの混合樹脂は、シリコン変性樹脂とした場合、耐久性や耐アルカリ性の点で好ましい。

【0081】接着層がコロイダルシリカを含有する場合、コロイダルシリカの粒子径は10nm以下であるのが好ましい。粒子径が10nm以上になると、接着層中の樹脂は光触媒により劣化し易くなるばかりか、光触媒層と接着層との接着も悪くなる。

【0082】コロイダルシリカを樹脂に導入する方法と

しては、樹脂溶液とコロイダルシリカ溶液を混合後、塗布・乾燥して保護膜を形成する方法が最も簡便である。その他、コロイダルシリカを分散した状態で樹脂を重合させたものを使用することもできる。

【0083】また、コロイダルシリカと樹脂との接着性および分散性を良くするために、シランカップリング剤で処理されたコロイダルシリカを用いることもできる。

【0084】コロイダルシリカの樹脂への添加量は、担体に光触媒層を強固に接着させるためには酸化物に換算して5～40重量%が好ましいが、耐アルカリ性の向上のためには5～30重量%がより好ましく、5重量%水酸化ナトリウム水溶液のような強アルカリに対して耐久性を持たせるには5～10重量%が特に好ましい。

【0085】コロイダルシリカを導入する樹脂としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂等のような物でも使用可能である。これらの樹脂の中で、アクリル樹脂、エポキシ樹脂及びポリエステル樹脂が、シリコン変性樹脂とした場合に耐久性や耐アルカリ性に優れたものを得ることができるため特に好ましい。

【0086】またコロイダルシリカは、珪酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換することにより得られるシリカゾルであっても、シリコンアルコキシドを加水分解して得られるシリカゾルであっても、どのようなものでも使用することができる。

【0087】さらに本発明においては、ポリシロキサン及びコロイダルシリカの両方を含有する樹脂を接着層として使用することができる。その場合、接着層中のポリシロキサンおよびコロイダルシリカの含有量の合計が酸化物に換算して前記耐アルカリ性向上を示す含有量の範囲内であれば、同様に優れた耐アルカリ性を示すものとすることができる。

【0088】接着層に使用する樹脂がコロイダルシリカを含有する樹脂若しくはポリシロキサンを含有する樹脂の場合、そのコロイダルシリカやポリシロキサンの粒子径は10nm以下が望ましい。コロイダルシリカやポリシロキサンの粒子径が10nmを超えるものであると、分散性が悪くなり、接着層の透光性が低下するため接着層と光触媒層の合計の波長550nmの全光線透過率は70%以下となる場合がある。

【0089】なお接着層樹脂には光触媒作用による劣化を抑える目的で、光安定化剤及び／又は紫外線吸収剤をさらに添加することができる。使用することができる光安定化剤としてはヒンダードアミン系が好ましいが、その他の物でも使用可能である。紫外線吸収剤としてはトリアゾール系等が使用できる。これらの添加量は、樹脂に対して、0.005重量%～10重量%、好ましくは0.01重量%～5重量%である。また、接着層上をシラン系もしくはチタン系カップリング剤で処理することにより、光触媒層との接着性を高めることも好ましい。

**THIS PAGE BLANK (USPTO).**

【0090】接着層を担体上に形成する方法としては、接着剤樹脂溶液を印刷法、シート成形法、スプレー吹き付け法、ディップコーティング法、スピンコーティング法等でコート、乾燥・硬化させる方法を例示することができる。乾燥温度は、溶媒や樹脂の種類によっても異なるが、一般的に50℃～300℃程度が好ましい。

【0091】接着層の厚さは、光触媒層との良好な接着を得るためには0.1μm～20μm程度が望ましい。接着層の厚みが0.1μm以下であると、光触媒層を強固に接着させる働きが弱くなる。一方、厚みが20μm以上の場合には特に問題はないものの、実際の塗布加工を考慮すると20μm以上にするメリットは少ない。

【0092】光触媒層は、前記光触媒層形成用塗布液を接着層表面に印刷法、シート成形法、スプレー吹き付け法、ディップコーティング法、スピンコーティング法等でコートし、乾燥・硬化させることにより形成することができる。乾燥・硬化時の好ましい温度は、担体材質及び接着層中の樹脂材質によっても異なるが、通常50℃～300℃程度である。

【0093】光触媒層の厚みは厚い方が光触媒活性は高くなるが、20μmを越えると光触媒活性は飽和する一方で、実際の塗布加工において困難となる場合が多く、また光触媒層の光透過率が低下するため20μm以下が好ましい。一方、光触媒の厚さが0.1μm未満になると、透光性は良くなるものの、光触媒が利用する紫外線をも透過してしまうために高い活性は望めなくなる。

【0094】光触媒層の厚さを0.1μm以上20μm以下とし、しかも平均粒子が50nm以下の光触媒粒子、及びアルミニウムの酸化物もしくは水酸化物のゲルを用いることにより、光触媒層と接着層の合計の波長550nmの全光線透過率は80%以上で、ヘイズ率が2%以下のものを得ることができる。かかる光触媒担持構造体は、透明な担体を用いる場合、透過した可視光線を照明として利用でき、また担体が不透明な場合でも、担体上の柄を損なうことがないので装飾性の上でも優れたものとなる。

【0095】このようにして得られる本発明の光触媒担持構造体は、5重量%水酸化ナトリウム水溶液を20℃で24時間、光触媒構造体表面に接触させた後に、目視によって観察し、接触前と比較して、塗膜の膨れ・割れ・はがれ・穴・軟化が認められず、また透明性に大きな変化は見られないものとなっている。

【0096】本発明の光触媒を担持した構造体は、建築用塗料、壁紙、窓ガラス、~~ブライント、カヤテ、カヤ~~、ベット、照明器具、照明灯、道路灯、トンネル照明灯、高速道や新幹線の遮音壁、ブラックライト、船底・漁網防汚塗料、水処理用充填剤、農ビフィルム、防草シート、包装資材等に使用できる。特に高温多湿の環境下や屋外の環境下で使用される場合に、その優れた耐久性や耐アルカリ性などの特性を発揮する。

【0097】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

#### 1) 光触媒層形成用塗布液

##### (1) 光触媒

光触媒は次のものを使用した。

(C-1) 硝酸酸性酸化チタンゾル(結晶粒子径8nm)

##### 【0098】(2) アルミニウム化合物

アルミニウム化合物は、次の(A-1)又は(A-2)のゾル溶液又は化合物液を使用した。

(A-1) 酸化水酸化アルミニウム(ペーマイト)微粒子(川研ファインケミカル製アルミゾル-10、結晶粒子径2～20nm)

(A-2) アルミニウムイソプロポキシド)をエタノール中で加水分解し、150℃で乾燥後200℃～350℃で加熱処理した後、稀硝酸水溶液で解膠したもので、150℃乾燥品の比表面積が50～100m<sup>2</sup>/gのもの

【0099】ジルコニウム化合物は、次の(Z-1)又は(Z-2)のゾル溶液又は化合物液を使用した。

##### (Z-1) オキシ硝酸ジルコニウム-1

日本曹達製ジルコニウムテトラブトキシド(TBZR)の10%エタノール溶液をジルコニウム原子の2倍モルの硝酸イオンを有する61%硝酸を添加し、該溶液の1/2量の水を添加して加水分解を完結させた後、有機分を減圧留去して得られたものをオキシ硝酸ジルコニウム液として使用した。

##### (Z-2) オキシ硝酸ジルコニウム-2

和光純薬製試薬特級臆し硝酸ジルコニウム6水和物を水に溶解し10%水溶液とした後、12時間加熱して1/2量の水を常圧で留去して得られた液をオキシ硝酸ジルコニウム液として使用した。

#### 【0100】(3) 光触媒層形成用塗布液の調製

上記ゾル溶液、化合物液又はシリコンアルコキシド溶液中に、酸化チタン光触媒を使用原料や添加物の種類に応じてpH1.5～9の適当な範囲に調節して分散させ、所定量の界面活性剤を加えて光触媒層形成用塗布液を得た。

#### 【0101】2) 光触媒担持構造体の製造

##### (1) 担体

担体の材料として次のものを用いた。

(TA) ソーダライム製ガラス板

(TB) プライマー処理ポリエステル製フィルム

(TC) 硬質塩化ビニル製シート

(TD) 透明アクリル板

(TE) アルミ板

##### 【0102】(2) 接着剤層

接着層中に含有するポリシロキサンは、次のものを使用した。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(PS-1) 信越化学製シリコンテトラメトキシドモノマー

(PS-2) コルコート製ポリメトキシシロキサン商品名メチルシリケート51

(PS-3) コルコート製ポリエトキシシロキサン商品名エチルシリケート40

【0103】接着層中に含有するコロイダルシリカとして、次のものを使用した。

(KS-1) 触媒化成(株)製商品名カタロイドSI-350、粒子径7-9nm

(KS-2) 日産化学(株)製商品名スノーテックスST-XS、粒子径4-6nm

【0104】ポリシロキサンもしくはコロイダルシリカを導入する樹脂溶液としては次のものを使用した。尚、シリコン含有量は樹脂固形分中のSiO<sub>2</sub>に換算して表示した。

(J-1) シリコン含有量3重量%のアクリルーシリコン樹脂キシレン溶液

(J-2) シリコン含有量10重量%のアクリルーシリコン樹脂のキシレンイソプロパノール溶液

(J-3) シリコン含有量3重量%のアクリルーシリコンエマルジョン樹脂水溶液

(J-4) シリコン含有量3重量%のエポキシ-シリコン樹脂メチルエチルケトン溶液

(J-5) シリコン含有量3重量%のポリエステル-シリコン樹脂酢酸エチル溶液

(J-6) アクリルエマルジョン樹脂水溶液

【0105】ポリシロキサンもしくはコロイダルシリカを樹脂溶液と混合、濃度調整し、接着層形成用溶液を得た。接着層は、厚さが2μm以下の時や担体形状が平板以外の場合はディッピング法で、担体が平板で厚さが2μm以上の場合には、ペーカアプリーターにより形成した。なお、接着層の乾燥は、担体の材質が、(TD)、(TE)の場合80℃で、それ以外は120℃で行った。

#### 【0106】(3) 光触媒層

光触媒層は、担体の厚みが2μm以下の場合や担体形状が平板以外の場合は、ディッピング法で、担体が平板で厚みが2μm以上の場合には、ペーコーターを用いて、背着座位相表面に塗工形成した。光触媒層の乾燥は、接着層を乾燥するのと同じ温度で行った。

#### 【0107】3 光触媒担持構造体の性能試験

上記で得られた光触媒を担持した各試料を用いて、以下の性能試験を行った。

##### (1) 光触媒活性の評価試験

大きさ70mm×70mmに切り出した光触媒を担持した試料を、容積4リットルのバイレックス製ガラス容器中に設置した。この容器中に空気とアルデヒドの混合ガスを、アルデヒド濃度が500ppmになるように加えた。次いで、担持試料に紫外線強度2mW/cm<sup>2</sup>のブ

ラックライト(FL 15BL-B 松下電器(株)製)の光を2時間照射後、容器内部のアルデヒドガス濃度をガスクロマトグラフにより測定し、その減少量より光触媒活性を評価した。

【0108】評価基準は下記の通りである。

2時間照射後のアルデヒドガス濃度評価

50ppm以下	A
50~200ppm	B
200~300ppm	C
300~450ppm	D
450ppm以上	E

##### 【0109】(2) 付着性評価試験

光触媒を担持した試料表面に、切り傷によって2mmの間隔で25個のます目を形成し、JIS-K5400に規定する基準目テープ法試験により付着性の評価を行った。評価点数は、JIS-K5400に記載の基準で行った。

##### 【0110】(3) 耐アルカリ性試験

大きさ70mm×150mmに切り出した光触媒を担持した試料表面の裏面及び表面の端部から5mmの周囲を市販のタールエポキシ塗料で塗り包み、所定条件で十分乾燥させた試験片2枚を、5重量%の水酸化ナトリウム水溶液を入れたポリエチレン製ビーカーに下端から120mmまで浸漬し、室温で24時間放置した。その後試料を取り出し、付着している水酸化ナトリウム水溶液を蒸留水で十分洗浄し、脱脂綿で軽く拭き取って2時間室温で乾燥させた。

【0111】水酸化ナトリウム水溶液と接していた箇所について、原状試験片1枚と比較して膨れ、割れ、剥がれ、ピンホール、軟化の有無を目視により観察した。試験片2枚のいずれにもこれらの異常を認めず、浸漬溶液の濁りや変色もなく、かつ耐アルカリ試験片の透明性の変化が原状試験片と比較して少ないものを耐アルカリ性合格とした。

##### 【0112】(4) ヘイズ率の測定

接着層及び光触媒層を担持する前の担体をリファレンスとして、担持した試料の波長550nmの全光線透過率、及びヘイズ率を自記分光光度計(日立製作所(株)製 U-4000型)で測定した。

##### 【0113】(5) 耐久性試験

光触媒を担持した試料にブラックライトで紫外線強度3mW/cm<sup>2</sup>の光を、温度40℃、相対湿度90%の恒温恒湿槽内で500時間照射後、JIS-K5400に規定の基準目テープ法による付着性を測定し、耐久性の評価とした。評価点数は、付着性評価と同じとした。

【0114】以下の第1表に各材料の種類や量、厚さ、成膜方法等を変えた実施例及び比較例の態様を、第2表に得られた光触媒担持構造体の性能試験結果をまとめた。

##### 【0115】

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



【表1】

第 1 表

	担体	接着層					光触媒層					活性 光触媒	
		シリシサン		コイタルシカ		樹脂溶液	Ti		Zr		Al		
		種類	wt%*1	種類	wt%*1		種類	wt%*2	種類	wt%*2	種類		wt%*2
実施例1	TA	-	-	-	-	J1	5	Z1	40	A1	55	C	
実施例2	TB	-	-	-	-	J1	20	Z2	40	A1	40	B	
実施例3	TE	-	-	-	-	J1	40	Z1	20	A2	40	A	
実施例4	TA	-	-	-	-	J1	60	Z2	10	A2	30	A	
実施例5	TC	-	-	-	-	J2	5	Z1	10	A1	85	C	
実施例6	TA	-	-	-	-	J2	20	Z2	5	A1	75	B	
実施例7	TD	-	-	-	-	J2	40	Z1	5	A2	55	A	
実施例8	TC	-	-	-	-	J2	60	Z2	5	A2	35	A	
実施例9	TD	-	-	-	-	J2	60	Z1	20	A1	20	A	
実施例10	TA	PS2	10	-	-	J1	5	Z2	5	A1	90	C	
実施例11	TC	PS1	10	-	-	J1	5	Z2	20	A2	75	C	
実施例12	TD	PS2	10	-	-	J1	20	Z2	10	A1	70	B	
実施例13	TE	PS3	10	-	-	J1	20	Z1	20	A2	60	B	
実施例14	TA	PS3	10	-	-	J1	40	Z1	10	A1	50	A	
実施例15	TA	PS2	10	-	-	J1	40	Z2	20	A1	40	A	
実施例16	TB	PS1	10	-	-	J1	60	Z2	10	A2	30	A	
実施例17	TD	PS1	10	-	-	J3	5	Z1	10	A2	85	C	
実施例18	TA	PS3	10	-	-	J3	20	Z1	5	A1	75	B	
実施例19	TD	PS2	10	-	-	J4	20	Z2	40	A2	40	B	
実施例20	TA	PS3	10	-	-	J5	40	Z1	40	A2	20	A	
実施例21	TC	PS2	10	-	-	J6	60	Z1	20	A1	20	A	
実施例22	TA	-	-	KS1	10	J1	5	Z2	5	A1	90	C	
実施例23	TB	-	-	KS1	10	J1	20	Z1	10	A1	70	B	
実施例24	TC	-	-	KS2	10	J1	40	Z1	5	A2	55	A	
実施例25	TA	-	-	KS2	10	J1	60	Z2	5	A1	35	A	
実施例26	TE	-	-	KS2	10	J3	5	Z1	20	A2	75	C	
実施例27	TA	-	-	KS1	10	J4	40	Z2	10	A2	50	A	
実施例28	TC	-	-	KS1	10	J5	40	Z1	40	A1	20	A	
実施例29	TD	-	-	KS1	10	J6	5	Z2	40	A2	55	C	
実施例30	TA	-	-	KS2	10	J6	20	Z2	20	A1	60	B	
比較例1	TA	-	-	-	-	-	40	Z2	20	A1	40	A	
比較例2	TA	-	-	-	-	J6	20	Z2	20	A1	60	B	
比較例3	TA	PS2	20	-	-	J1	20	Z2	10	A1	70	B	
比較例4	TA	-	-	KS2	20	J1	40	Z1	40	A2	20	A	
比較例5	TA	PS2	10	-	-	J1	70	Z1	20	A1	10	B	
比較例6	TA	PS2	10	-	-	J1	20	Z1	0	A1	80	B	
比較例7	TA	PS2	10	-	-	J1	20	Z1	60	A1	20	B	

\*1 接着層全体に対する酸化ケイ素換算重量パーセント(wt%)  
 \*2 光触媒層全体に対する金属酸化物換算重量パーセント(wt%)

【0116】

【表2】

101-106974 ( P2001-10机18

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

第 2 表

	テープ剥離試験			ヘイズ率		
	初期	アルカリ 漬浸後	耐久性 試験後	初期	アルカリ 漬浸後	耐久性 試験後
実施例1	10	10	10	1.6	1.9	1.9
実施例2	10	10	10	1.8	1.9	2.0
実施例3	10	10	10	0.9	1.0	1.1
実施例4	10	10	6	0.5	0.8	0.6
実施例5	10	10	10	0.6	0.8	0.7
実施例6	10	10	10	0.3	0.4	0.6
実施例7	10	10	10	0.4	0.4	0.5
実施例8	10	10	6	0.5	0.6	0.6
実施例9	10	10	8	0.9	1.1	1.1
実施例10	10	10	10	0.4	0.5	0.6
実施例11	10	10	10	1.0	1.2	1.0
実施例12	10	10	10	0.5	0.8	0.7
実施例13	10	10	10	0.9	1.1	1.2
実施例14	10	10	10	0.5	0.6	0.8
実施例15	10	10	10	0.9	1.0	1.0
実施例16	10	10	6	0.5	0.6	0.8
実施例17	10	10	10	0.6	0.7	0.8
実施例18	10	10	10	0.3	0.4	0.4
実施例19	10	10	10	1.7	1.8	1.9
実施例20	10	10	10	1.7	1.9	2.0
実施例21	10	10	8	0.9	1.0	1.1
実施例22	10	10	10	0.3	0.5	0.5
実施例23	10	10	10	0.7	0.7	0.8
実施例24	10	10	10	0.5	0.5	0.5
実施例25	10	10	6	0.3	0.4	0.5
実施例26	10	10	10	1.1	1.1	1.1
実施例27	10	10	10	0.5	0.8	0.7
実施例28	10	10	10	1.8	1.8	1.9
実施例29	10	10	10	1.6	1.7	2.0
実施例30	10	10	10	1.0	1.2	1.1
比較例1	2	-	-	-	-	-
比較例2	8	-	0	-	-	-
比較例3	10	剥離	10	0.7	剥離	0.9
比較例4	10	剥離	10	1.9	剥離	2.0
比較例5	10	-	4	-	-	-
比較例6	10	剥離	10	0.2	剥離	0.3
比較例7	10	10	10	4.5	4.7	4.8

【0117】上記第1表及び第2表中、比較例1は、接着層を設けなくて光触媒層を担持した場合である。第2表からわかるように、光触媒層の付着性がほとんど無く、簡単に剥離してしまうばかりか、耐久性試験後のポリエステルフィルムの表面は、光触媒作用により劣化し、穴や亀裂が実体顕微鏡により観察された。

【0118】また、比較例2は、接着層中にポリシロキサンやコロイダルシリカが含まれていない場合である。第2表からわかるように、耐久性試験後の光触媒層の付着性がほとんど無く、簡単に剥離してしまう。比較例3及び4は、接着層中のポリシロキサンやコロイダルシリカ量が多すぎる場合である。これらは、いずれも耐アルカリ性試験後には塗膜の大部分が消失していた。

【0119】実施例1～9は、接着層にアクリルシリコン樹脂を使用し、光触媒層として（C-1）に示す酸化チタンゾルを5～60重量%、（A-1）又は（A-2）に示すアルミニウム化合物ゾルを20～90重量

%、及び（Z-1）又は（Z-2）に示すジルコニウム化合物ゾルを5～40重量%組成になるよう原料粉末及びゾル溶液を調製して得られる複合体を使用した例である。これらの試料は耐アルカリ性試験による評価は良好であり、耐久性、促進耐候性も良好であった。

【0120】また、ポリシロキサンを導入した樹脂がシリコン含有量3%のアクリルシリコン樹脂（実施例1～4）、及びシリコン含有量10%のアクリルシリコン樹脂（実施例5～9）のいずれにおいても、耐アルカリ性試験による評価、耐久性、促進耐候性は良好であった。

【0121】実施例10～16は、接着層にポリシロキサンを含有したアクリルシリコン樹脂を使用し、光触媒層には実施例1と同じ原料粉末を使用し、複合化するゲルを形成させるためのゾル溶液の種類と量を変えて使用したものである。これらの試料は、光触媒活性、耐アルカリ性、耐久性、促進耐候性がいずれも良好であつ

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

た。

【0122】実施例11、12は、硬質塩化ビニルシート又は透明アクリル板上に担持した例である。これらの場合にも光触媒活性、付着性、耐アルカリ性、耐久性の良好な物が得られた。

【0123】また、接着剤層の樹脂として、ポリシロキサンを導入したエポキシシリコン樹脂（実施例19）やポリエステルシリコン樹脂（実施例20）、アクリル樹脂（実施例21）を用いた場合にも良好な性能を示した。

【0124】これに対し、比較例3に示したように、接着層にポリシロキサンを含有したアクリルシリコン樹脂を使用しても、ポリシロキサンの含有量が20重量%のものでは、耐アルカリ性試験後に塗膜の大部分が剥離消失し、耐アルカリ性に劣るものであった。

【0125】実施例20～30は、接着層にコロイダルシリカを含有した樹脂を使用したものであり、触媒活性、耐アルカリ性、耐久性、促進耐候性は良好であった。特に、接着剤層として、コロイダルシリカに、粒子径の微細な物（KS-2）を使用し、更に、コロイダルシリカを導入した樹脂がアクリルシリコンエマルジョン樹脂からなる場合（実施例24～26）、非常に良好なものが得られた。

【0126】これに対し、接着層中のコロイダルシリカの含有量が20重量%と多くした場合（比較例4）は、耐アルカリ性試験後には塗膜の大部分が消失していた。

【0127】比較例5は、光触媒層の酸化チタンゾルの含有割合が多すぎる場合である。第2表からわかるように、耐久性試験後の光触媒層の付着性に劣っていた。比較例6はジルコニウム化合物ゾルが含まれない場合である。この場合には、1重量%の水酸化ナトリウム水溶液を用いた耐アルカリ性試験には耐えるが、5重量%の水酸化ナトリウム水溶液を用いた耐アルカリ性試験後には

塗膜の大部分が消失していた。また比較例7は、ジルコニウム化合物ゾルの割合が多すぎる場合である。この場合には、ヘイズ率が4%を超えていた。

【0128】実施例1～30で得られた試料で、高温高湿下のブラックライトによる耐久性試験、耐アルカリ性試験及びサンシャインカーボンアーケウェザーメーター（スガ試験機（株）製、WEL-SUN-HCH型）による促進耐候性試験に掛けたものを、再度光触媒活性を初期と同様の方法によりアセトアルデヒドの光分解量により調べた。いずれの試料についても初期の光触媒活性を完全に維持していることが分かった。

【0129】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の光触媒複合体は光触媒活性が非常に高く、透明性に優れるものである。

【0130】本発明の光触媒層形成用塗布液は、保存安定性に優れ、簡便に光触媒層を形成することができる。また得られる光触媒層は、可視光を透過する透明なものも得られるので、担体の柄を損なうことがなく触媒を担持することができ、汎用樹脂や天然繊維などの幅広い担体に装飾性を損なうことがなく優れた活性を有する光触媒担持構造体を得ることができる。

【0131】本発明の光触媒担持構造体は、光触媒が担体に強固に接着されており、光触媒活性が非常に高く、しかも光触媒作用により担体が劣化したり、光触媒が脱離したりすることがない。

【0132】また、本発明の光触媒担持構造体は、光照射下でも長期間使用できるものである。また、耐アルカリ性試験の評価も良好で、サンシャインカーボンアーケウェザーメーターによる促進耐候性試験後においても高い付着性を保っていることから、高温多湿の環境下や屋外の環境下で使用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA02 BA04B BA48A CA05  
CD10 DA05 EA07 ED04 FA03  
FB23  
4J038 DM022 EA011 HA216 HA296  
HA326 JA23 KA04 KA14  
NA05  
4J040 DF041 DF042 EC461 EC462  
EK031 EK032 EK111 EK112  
GA08 HA136 HA196 HA226  
HA306 HB07 KA14 LA11

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**